

工學碩士 學位論文

熱電子 活性化型 Ion Plating法에 의해 製作한
나노 粒狀組織을 가지는 마그네슘 薄膜의
形成 메카니즘 및 耐蝕特性

Formation Mechanism of Mg Thin Films of Nano Granular Structure
Prepared by Thermo-electron Activated Ion Plating Method
and Their Corrosion Resistance

指導教授 李 明 勳

2003年 2月

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

機 關 工 學 科

尹 龍 燮

工學碩士 學位論文

熱電子 活性化型 Ion Plating法에 의해 製作한
나노 粒狀組織을 가지는 마그네슘 薄膜의
形成 메카니즘 및 耐蝕特性

Formation Mechanism of Mg Thin Films of Nano Granular Structure
Prepared by Thermo-electron Activated Ion Plating Method
and Their Corrosion Resistance

指導教授 李 明 勳

2003年 2月

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

機 關 工 學 科

尹 龍 燮

本 論文을 尹龍燮의 工學碩士 學位 論文으로 認准함

主審 工學博士 文 慶 萬 印

副審 工學博士 金 鍾 道 印

副審 工學博士 李 明 勳 印

2003年 2月

韓國海洋大學校 大學院

機 關 工 學 科

尹 龍 燮

목 차

Abstract

제 1 장 서론	1
제 2 장 기본 이론	6
2.1 표면	6
2.1.1 금속의 표면	6
2.2 여러 가지 표면반응	10
2.2.1 분자의 흡착	10
2.2.2 산화와 환원	14
2.2.3 금속의 부식	21
2.3 여러 가지 표면개질 방법	30
2.3.1 플라즈마	30
2.3.2 플라즈마를 이용한 표면처리	35
2.4 박막	54
2.4.1 박막의 정의	54
2.4.2 박막의 특징	55
2.4.3 박막의 형성	56
제 3 장 실험방법	68
3.1 실험장치	68
3.2 시편준비	71
3.3 Mg 박막의 제작	72

3.4 Mg 박막의 특성 분석 및 평가	73
3.4.1 Mg 박막의 Morphology 관찰	73
3.4.2 Mg 박막의 결정구조 분석	75
3.4.3 Mg 박막의 내식 특성 평가	77
3.4.4 Mg 박막의 경도 특성평가	79
제 4 장 실험결과 및 고찰	80
4.1 Ar 가스압의 변화에 의해 제작한 Mg 박막의 Morphology 및 결정배향성	81
4.1.1 Mg 박막의 표면 및 단면의 Morphology 관찰	81
4.1.2 Mg 박막의 결정배향성 분석	90
4.1.3 Ar 가스의 흡착 및 흡장에 의한 Mg 박막의 형성관계 고찰 ...	99
4.2 Mg 박막의 특성 평가	105
4.2.1 Mg 박막의 내식특성	105
4.2.2 Mg 박막의 경도특성	122
제 5 장 결론	125
참고문헌	127

**Formation Mechanism of Mg Thin Films of Nano Granular Structure
Prepared by Thermo-electron Activated Ion Plating Method
and Their Corrosion Resistance**

Yong-Sup, Yun

**Department of Marine Engineering
Graduate School of Korea Maritime University**

Abstract

Magnesium is the lightest metal among all structural metals(35% lighter than aluminium) and has a good strength-to-weight ratio, vibration resistance and EMR shield, etc.. Moreover, it is plentiful element, consisting 2.7% of earths crust and 0.13% of major source in ocean. Accordingly, it forms the basis for commercial alloys that have found to be used in a wide variety of application such as automobile, aircraft components, note book computer case, cellular phone case etc..

However, magnesium has not been applied as much as aluminum because of its insufficient corrosion resistance in neutral and acid environment. Therefore, in general, magnesium is used for coating techniques by wet process such as chromate surface treatment, and anodizing etc.. But these coating techniques entail durable and

environmental problems. Moreover, it raises recycling problems which are related to the mixing of impurities.

In general, light metals, particularly magnesium, are difficult to plate using conventional coating techniques such as chemical or electro-chemical processes. This is due to the presence of the easy formation of oxide layer. In order to limit oxidization during coating, vacuum deposition techniques can be used as an alternative to conventional techniques operating in wet or in air conditions. It is well known that coated films, particularly those deposited from plasma-assisted vacuum coating technique, are usually quite different from the respective bulk material as to their structures and properties. For this reason, the use of plasma-assisted techniques, e.g., physical vapor deposition such as ion-plating method, has spreaded into various types of industrial applications. However, few studies have been reported dealing with magnesium metal and using the new techniques.

In this work, magnesium thin films were prepared on magnesium alloy(AZ91D and AZ31) substrate by environmental friendly coating technique of thermo-electron activated ion-plating method. The influence of gas pressure and substrate bias voltages on the crystal orientation and morphology of the films was determined by using X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy(FE-SEM), respectively. And the effect of crystal orientation and morphology of the magnesium thin films on corrosion behavior was estimated by measuring electro-chemical anodic polarization curves in deaerated 3% NaCl solution. Besides,

hardness of these films were measured by knoop micro-hardness tester.

From the experimental results, all the deposited magnesium films showed obviously good corrosion resistance to compare with 99.99% Mg-ingot for evaporation metal and AZ91D for substrate. And magnesium film of morphology changed from columnar to granular structure with an increase of gas pressure. And the diffraction peaks of magnesium film became less sharp and broadened with the increase of gas pressure. The morphology of the films depended not only on gas pressure but also on bias voltage, i.e., the effect of increasing bias voltage was similar to that of decreasing gas pressure. The influences of gas pressures and bias voltages can be explained by applying the effects of adsorption and occlusion and argon gas. Finally, it was shown that the properties of magnesium films can be improved greatly by controlling the crystal orientation and morphology with effective use of the plasma ion plating technique.

제 1장 서론

최근 전 세계적으로 석유, 천연가스 등의 에너지자원의 무분별한 사용으로 인한 에너지자원의 고갈 및 환경오염이 심각한 문제로 대두되고있다. 이에 따라 선진국을 중심으로 세계 각국은 각종 산업분야에서 새로운 대체 에너지자원의 개발, 에너지자원의 효율적인 사용을 위한 각종 노력을 기울이고 있다. 특히, 점점 고갈되는 화석연료에 대한 보다 효율적인 사용이 중요시되면서, 자동차, 선박, 항공기 등의 수송기기의 연비향상에 대한 요구가 증대되었다. 이러한 연비향상의 방안으로 저밀도 경량재료 즉, 마그네슘(magnesium, 이하 Mg), 알루미늄(aluminium, 이하 Al), 플라스틱 등의 사용이 제안되었는데, 먼저 Al의 경우에는 기존의 주철제품을 성공적으로 대체하여 다양한 분야에 적용되고 있으나, 경량화에 대한 요구가 더욱 증가하게 되어 새로운 대체재료에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 또한, 플라스틱은 고강도 엔지니어링 플라스틱의 제조기술개발과 함께 저렴한 가격, 외관의 미려함, 완전한 내식성 등으로 인해 산업분야에서 적용이 확대·검토되어 왔으나, 고온에서 장시간 사용시 유발되는 치수불안정성과 고온강도의 저하 등에 대한 문제점이 지적되고 있으며, 재활용이 어렵거나 불가능하여 엄청난 양의 폐기물을 유발한다는 결정적인 약점이 제기되었다. 따라서 최근 기술선진국에서는 Mg을 이용한 제품개발에 대한 관심이 집중되고 있고, Fig. 1.1에 나타낸 바와 같이 그 수요 또한 점차로 증가하고 있다^{1~4)}.

Mg은 비중이 1.74g/cm³(Al의 2/3, Fe의 1/4, 아연의 1/3)로 실용금속 중 가장경량인 은백색의 금속으로 비강도(Fe의 약 1.5배), 내력, 치수안정성, 절삭가공성(Al의 2/3, Fe의 1/10), 내적함성, 방진성, 전자파 차폐성 등의 우수한 특성을 갖고 있고, 저렴한 비용으로 100% 재활용이 가능한 미래의 환경 친

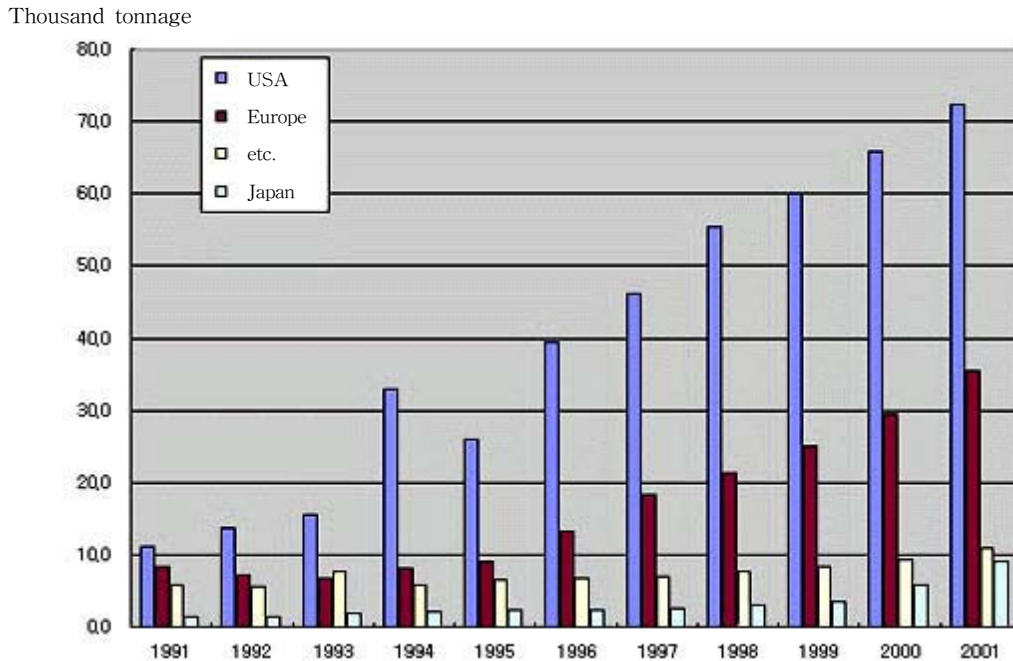


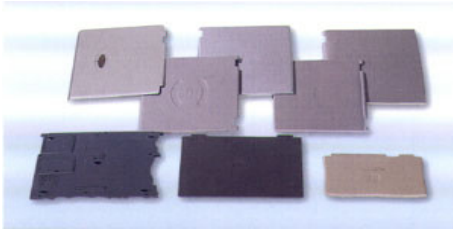
Fig. 1.1 International demand of magnesium (cf. diecasting)

화적인 소재로 알려져 있다. 더구나 Mg은 자원적으로도 자연계에 유리(遊離)상태로 산출되지는 않지만, 지각내 존재 비중량이 약 1.93 mass%로 나트륨, 칼륨에 이어 제 8위다. 또한, 해수 중에는 가용성 염류로서 금속원소로서는 나트륨 다음으로 많이 함유되어있고, 그 양은 약 1,300mg/L에 이를 정도로 그 매장량은 매우 풍부하다^{5~8)}.

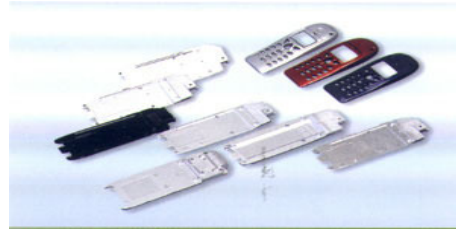
따라서, Mg은 이러한 장점으로 인해 미국, 독일, 일본 등 기술 선진국에서는 인스트루먼트 패널(Instrument panel, IP)을 비롯하여 스티어링 휠 코어(Steering wheel core), 좌석 프레임(Seat frame), 실린더 헤드 커버(Cylinder head cover), 트랜스미션 하우징(Transmission housing), 브레이크 페달 브라켓(Brake pedal bracket), 자동차용 에어 백 하우징(Air bag housing), 디지털 카메라 케이스, 무전기 케이스, 낚시용, 핸드폰 케이스, 노트북 케이스 등의 우주항공, 자동차, 선박, 전자 등의 산업에 이미 적용하였거나 응용확대

에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Fig. 1.2에는 각종 산업 부분별로 적용되고 있는 Mg합금으로 제작된 제품 예를 나타내었다.

그러나, Mg은 이렇게 급증하는 수요에도 불구하고 산이나 염화물 등이 존재하는 분위기에서 내식성이 취약하다는 점 때문에 마그네슘 중심의 단독재료로써 사용하는 데에는 많은 한계를 갖고 있다. 그래서 지금까지는 이를 해결하기 위한 방법으로 주로 크로메이트 화성처리나 양극산화와 같은 습식도금 방법을 통하여 사용하여 왔다. 그러나 이러한 크롬 습식 표면처리는 근본적으로 인체에 유해성 및 환경오염 문제를 안고 있어 최근에는 자동차산업을 중심으로 6가크롬 사용에 대하여 대기방출규제(Maximum achievable control technology (MACT), National emission standard for hazardous air pollutants (NESHAP), OSHA air standard - Permissible exposure limit(PEL)), 폐수규제(Clean water act(CWA), Resource conservation and recovery act, Metal finishing category standard(CFR 40, Part 433)) 및 사용규제(Directive 2000(폐차지령, EU))를 통해 규제를 시행하고 있다⁹⁾. 더우기 재활용시 크롬을 함유하고 있는 Mg 합금을 재활용하여 사용하면 불순물의 혼입을 야기시킬 수 있고¹⁰⁾, 크롬 습식 표면처리는 마그네슘 고유의 활성 특성으로 인하여 목적하는 내식성이나 밀착 균질성을 확보하는데 많은 공정을 거쳐 표면처리를 해야하는 어려움이 있는 실정이다. 따라서, Mg의 내식성 향상을 위한 표면처리로써 보다 환경 친화적이고 우수한 재활용 특성의 요구에 충족할 수 있는 방법이 요구하게 되었다. 또한 최근에 Mg의 내식성을 저해시키는 것으로 알려져 있는 Fe, Cu, Ni, Co 등의 원소를 저감시킨 고순도 Mg이 용이하게 제조되어, 비교적 저렴한 가격에 공급됨에 따라서 궁극적으로 환경오염에 전혀 문제가 되지 않는 PVD(Physical vapor deposition) 법과 같은 건식 표면처리의 도입도 적극적으로 검토하여 그 응용을 부분적



(a) Note book computer case



(b) Cellular phone case



(c) Digital camera case



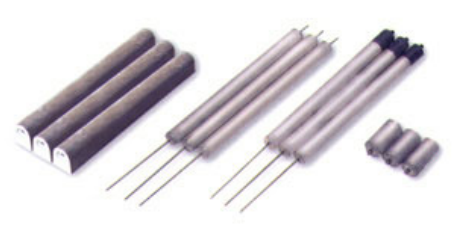
(d) Steering wheel



(e) Air bag



(f) Fishing reel



(g) Mg anode



(h) Western-style bow frame

Fig. 1.2 Illustration of appliance for magnesium alloy

으로 시도하고 있다¹¹⁾.

따라서 본 연구에서는 Mg 및 Mg 합금의 내식성 향상을 위해 실용금속 중 가장 가볍고, 비강도나 방진성, 전자파 차폐성이 우수한 99.99%의 고순도 Mg을 증발금속으로 이용하여 환경 친화적이고 무공해 플라즈마 막 프로세스 중의 하나인 열전자 활성화형 Ion plating법에 의해 Mg 박막의 제작을 시도하였다. 또한 Ar 가스압, 바이어스 전압과 같은 제작조건에 따라 변화되는 생성막의 Morphology나 결정배향성(Crystal orientation)으로의 형성관계를 증착 열에너지에 의한 확산이동도(migration) 뿐만아니라, 증착성분 외 가스입자에 의한 흡착 인히비션(Adsorption inhibition)효과 및 흡장(occlusion)의 관점에서 관찰하였다. 그리고 이들 Mg 박막의 Morphology나 결정배향성의 변화가 내식특성 및 경도에 미치는 영향을 고찰하므로써 그 박막의 형성 기구 및 특성관계를 해명하고자 하였다.

제 2장 기본이론

2.1 표면^{12~14)}

우리가 살고 있는 세계는 3차원이다. 그러므로 모든 물체에는 안쪽과 바깥쪽이 있다. 단순히 말하면 그 안쪽이 내부이고, 바깥쪽이 표면이다. 내부에서 바라본 표면은 뒤표면(裏表面)이고, 외부에서 바라본 표면은 겉표면이다. 표면과 더불어 계면이란 말도 많이 쓰이고 있는데, 계면이란 두 물체가 접촉해 있을 때의 경계면이다. 일반적으로 두 물체 중의 하나가 공기이거나 진공인 경우의 계면이 표면이다. 이처럼 원래는 계면이란 말이 보다 일반적인 용어이지만, 현재 일반적으로 표면이라는 용어가 계면보다 더 많이 사용되고 있기 때문에 본 장에서는 표면으로 사용하기로 한다. 그리고, 한마디로 표면이라 하지만 표면의 종류는 천차만별이다. 금속의 표면이 있는가 하면, 액체의 표면, 고분자의 표면, 세포의 표면, 유전자의 표면, 블랙홀의 표면, 소립자의 표면, 광자의 표면 등 수없이 많다. 따라서, 본 장에서는 실제적이고 명확한 물체의 표면 특히, 금속의 표면에 대하여 살펴보기로 한다.

2.1.1 금속의 표면

금속표면의 구조의 정확한 구조는 알 수가 없다고 하여도 금속내부와는 달리 Fig. 2.1에 나타낸 바와 같이 원자 원자결합의 일부가 단절되어 경계로 되어 있는 것이 특징이다. 따라서 표면에서는 불포화 결합력이 과잉에너지를 형성하여 이것의 감소에 따른 표면특유의 현상이 나타난다. 예를 들면, 금속 표면 부근에 있는 다른 원자, 분자와 결합하여 흡착, 산화, 부식, 접착 등의 현상을 일으켜 습윤, 결정생성, 소결, 변태 등의 형성으로 표면은 끊임없이 생성과 소멸을 반복한다. Fig. 2.2는 금속표면의 단면의 모식도를 나타내었

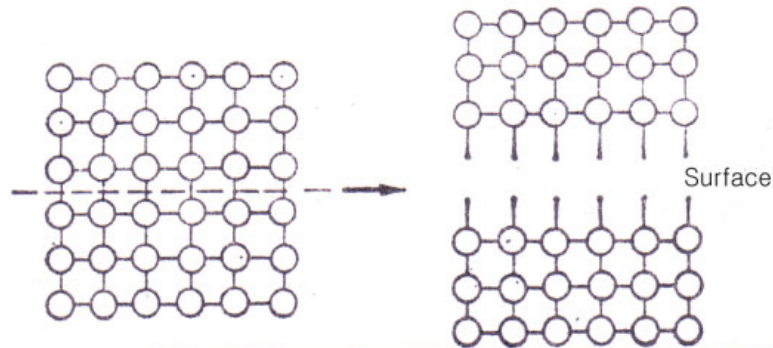


Fig. 2.1 Schematic diagram of formation for metal surface

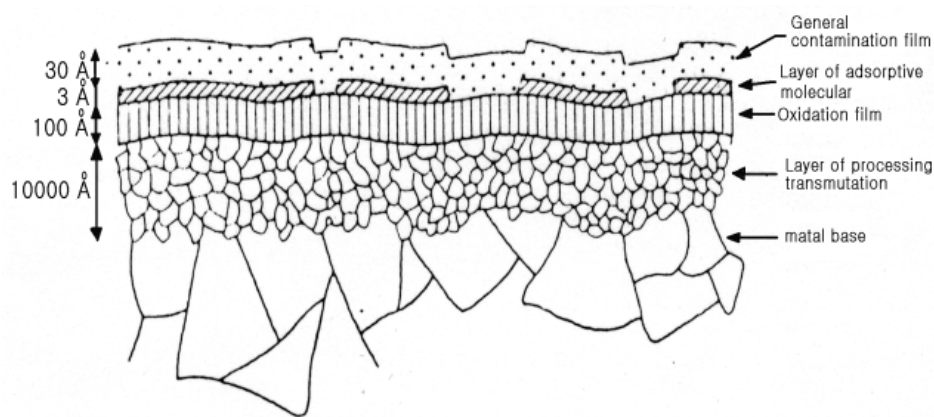


Fig. 2.2 Schematic diagram of cross section for material surface layer.

는데, 보통 표면은 Beilby 층이라고 하는 최외층과 그 밑에 연속하여 소성변형한 내층으로 되어 있다 Beilby 층은 이를 연구한 Beilby(영국, 1921)의 이름을 취한 것으로 보통으로 연마한 표면에서는 약 10~100Å이다. 처음에는 비정질로 생각하였으나 현재는 극히 미세한 결정질(fragment layer)로 간주한다. 그 밑에는 상층과 같은 결정질이 아니라 외곡이 많은 소성변형층의 연속이다. 이 층은 외층일수록 변형이 심하고 내층일수록 변형은 적다.

1) 내부구조와 에너지 준위

복잡한 금속의 표면을 알기 위해서는 우선 금속의 내부구조에 대하여 살펴보아야 한다. 지금, 금속 원자 1개가 고립하여 존재한다고 가정하면, 원자핵 주위에 분포되어 있는 전자는 불활성 기체 원자처럼 불규칙한 에너지 준위를 밑에서 매우고 있을 것이다. 거기에 또 하나의 같은 금속 원자가 접근하면 두 원자는 상호작용하여 각 에너지 준위는 에너지가 약간 다른 두 준위가 된다. 더욱이 새로운 원자가 가해지면 원자 궤도 함수는 그에 따라 하나씩 증가하고, 인접하는 원자수가 매우 커지면 Fig. 2.3에 나타낸 바와 같이 에너지 준위는 띠 모양이 된다. 이 원자 집합체는 전체적으로 다수의 전자를

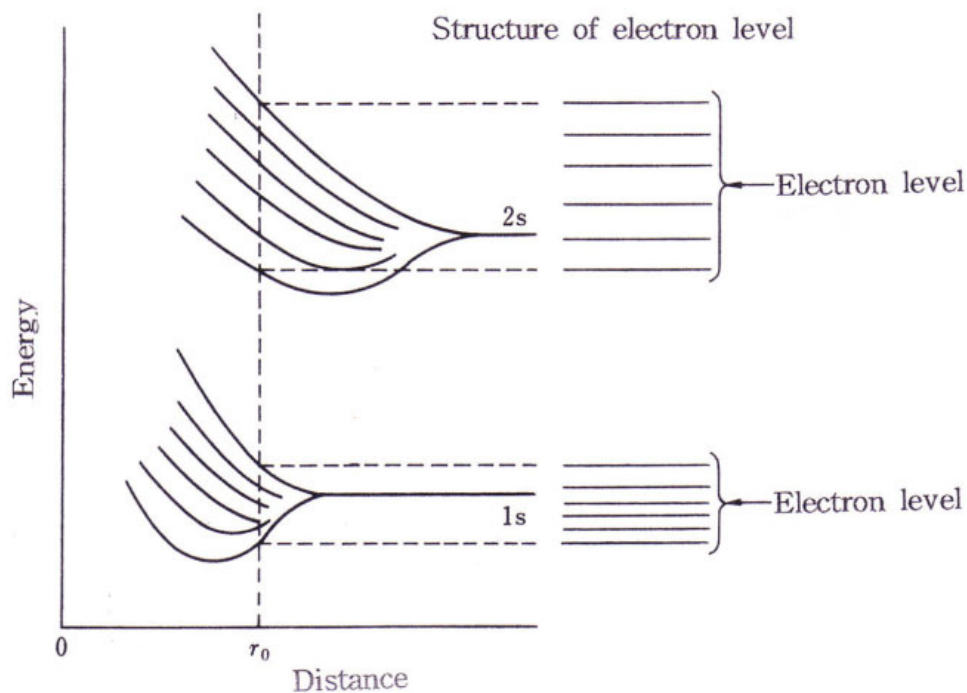


Fig. 2.3 Change of electron energy level

가지고 있으며, 이것은 전자 스핀을 거꾸로 하면서 에너지 준위가 가장 낮은 내부 각 전자 준위를 완전히 차지하고, 다음은 상위의 전자가 전자 준위를 차지해 나간다. 가전자가 차있는 대를 가전자대(valence electron band)라 한다. 예컨대 리튬(Li)의 1s대는 원자 1개당 2개씩 있는 1s 전자가 완전히 점유해 있지만 그 위에 2s대에는 리튬 원자 1개당 2s 전자가 1개 밖에 없으므로 그 가전자 대의 절반밖에 전자가 차있지 않다. 게다가 그 전자들은 각 원자 핵 주위에 국재화(局在化)해 있는 것이 아니라 금속 결정 전체에 퍼져 있다. 그 때문에 금속결정에 전위차를 부여하면 절반밖에 차 있지 않은 가전자대 안의 전자는 그 속의 빈 에너지 준위까지 높여져 전기장 방향으로 이동한다. 즉, 금속은 도전성을 나타낸다. 이에 비해서 절연체, 예컨대 다이아몬드의 경우는 2s와 2p가 가전자 준위이고, 4개의 가전자는 그것을 완전히 채우고 있으므로 전장을 부여해도 가전자가 옮겨 갈만한 빈 에너지 준위가 없기 때문에 도전체로는 되지 못한다.

2) 표면의 구조

전술한 바와 같이 금속 내부에는 정적(定績)으로 규칙 바르게 배열된 원자핵 격자와 무한 원방까지 분포하는 연속 스펙트럼을 갖는 전자계가 혼재해 있다. 그러나 그러한 자유전자라 할지라도 결정 밖으로는 뛰어 나오지 못한다. 양전하를 가진 원자핵군이 음전하의 자유전자를 내부로 끌어드리려 하고 있기 때문이다. 따라서 전자가 진공 중에 날아가기 위해서는 그 나름의 에너지를 필요로 한다.

금속 내부의 원자는 일반적으로 12개의 최근접 원자에 의해서 둘러쌓여 있다. 그러나 표면상의 원자는 Fig. 2.4에 나타난 바와 같이 장소에 따라 최근접수가 6~9가 되어 12개보다 감소한다. 그 결과 표면의 전자에너지 준위

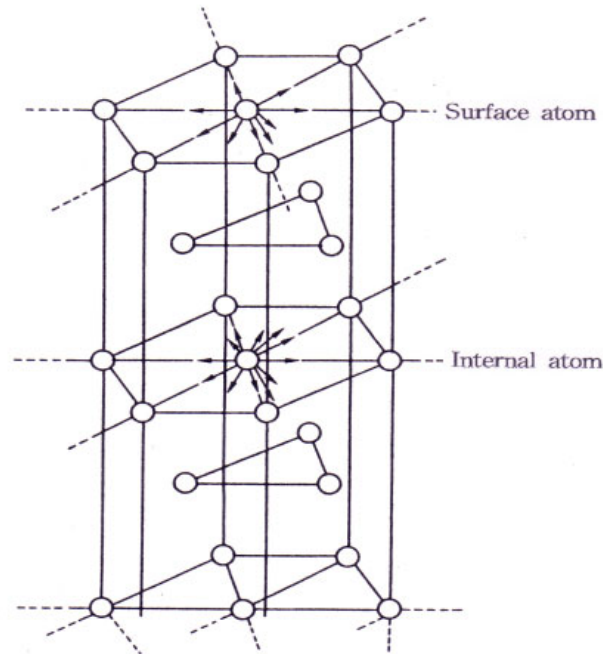


Fig. 2.4 Schematic diagram of structure for metal surface

는 원자가 고립하여 존재하는 경우의 에너지 쪽으로 이동한다. 또 원자핵의 배열도 당연히 내부와는 다른데, 그 결과 표면의 에너지가 높아져 여러 가지 표면반응을 유발한다. 그 구체적인 예가 금속 표면의 산화와 흡착이다.

2.2 여러 가지 표면반응

2.2.1 분자의 흡착

촉매 반응, 전극 반응, 산화, 금속의 부식 등은 그 표면에 대한 분자의 흡착에서 시작된다. 따라서 고체 표면과 분자와의 반응은 매우 중요하며, 분자 선이나 전자빔을 이용한 실험이라든가 이론적 연구에 의해서 많은 사실이 밝혀졌다. 우선 상기해 둘 점은, 금속은 이산적(離散的)인 에너지 준위를 갖

는 핵 격자 고립계와 연속 스펙트럼을 갖는 자유전자계로 구성되어 있는 점이다. 한편, 금속 표면에서 아직 멀리 떨어진 곳에 존재하여 이제부터 흡착하려하는 분자는 고립계로서, 연속 에너지 준위와는 아무런 관련이 없다. 그러나 이 고립 분자도 금속 표면에 접근해 오면 금속격자 및 자유전자와 상호작용한다.

일반적으로 금속의 자유전자는 금속 표면에서 흡착분자의 반결합 궤도로 유입하고, 흡착분자의 결합 궤도에서 전자가 금속표면으로 유출한다. 부분적으로 밖에 d밴드가 채워져 있지 않는 천이금속 표면에서는 흡착 분자간의 전자 이동이 일어나기 쉽다. 계면에서의 전자 이동은 전극반응에 있어서도 매우 중요하다. 어떤 경우이든, 분자와 표면의 상호작용의 결과 계 전체의 에너지가 감소하면 분자의 흡착이 일어난다. 이어서 분자의 결합이 느슨해지고, 경우에 따라서는 결합이 풀리기도 한다.

흡착은 단원자층(혹은 단분자층)으로서 뿐만 아니라 다원자층(혹은 다분자층)적으로 일어난다. Fig. 2.5는 천이금속 표면에 일산화탄소를 흡착시켰을 때의 흡착열을 나타낸 것인데¹⁵⁾, 그래프에서 보이는 바와 같이 주기율표의 주기보다 족의 영향이 훨씬 강하며, 일산화탄소와 천이금속 표면과의 결합은 금속의 d밴드 점유도에 따라 거의 결정되는 것을 알 수 있다. 그림의 금속은 다결정인데, 만약 일산화탄소의 흡착을 같은 단결정 천이금속 표면에 대하여 측정하면 Fig. 2.5와는 크게 다른 결과를 얻게 된다. 예를 들면, 같은 몰리브덴 표면일지라도 여러 가지 결정면이 있는, 즉 표면의 원자 배열이 다르기 때문이다.

금속표면에 분자가 흡착하는 과정을 좀더 자세히 살펴보면, 니켈 표면에 대한 수소의 접근 양식에 있어서 Fig. 2.6(a)에 나타난 바와 같이 두가지 경우를 생각할 수 있다¹⁶⁾. 양자 화학적 계산에 의하면, Fig. 2.6(b)와 같이 니켈

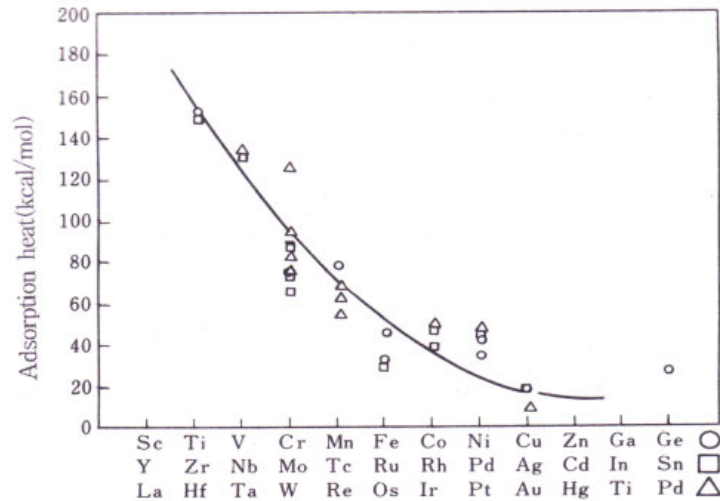
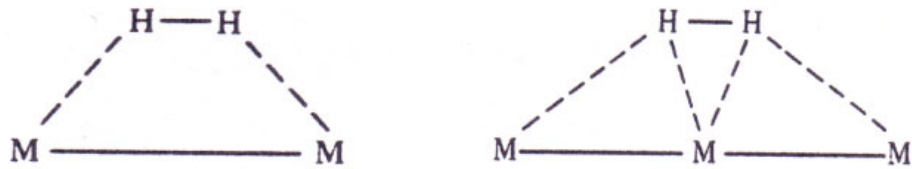


Fig. 2.5 Adsorption heat of CO



(a) H_2 is located in the middle of metals (b) H_2 is located in the upper side of metal

Fig. 2.6 Schematic diagram of dissociation-adsorption for hydrogen and metal surface

원자의 바로 위에 오는 편이 수소분자가 활성화 에너지 없이 해리할 수 있게 된다. 이와 같이 바로 위에서 니켈 원자에 접근해 온 수소분자는 Fig. 2.7에서와 같이 니켈의 d_{yz} 궤도와 수소분자의 반결합 궤도는 2σ 가 혼성궤도를 만들어 수소분자의 결합이 끊기고 니켈원자와의 사이에서 결합을 만든다. 천이금속이 촉매로 작용할때 부분적으로 채워진 d전자의 궤도에너지가 니켈보

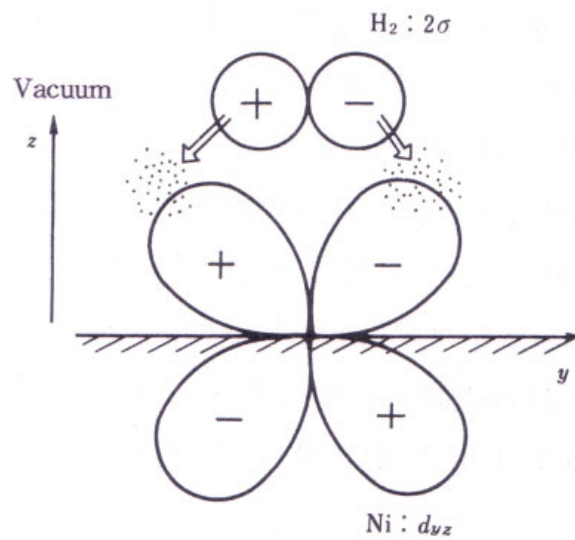


Fig. 2.7 Addition of antibonding orbital $2(H_2)$ and d_{yz} orbital(Ni)

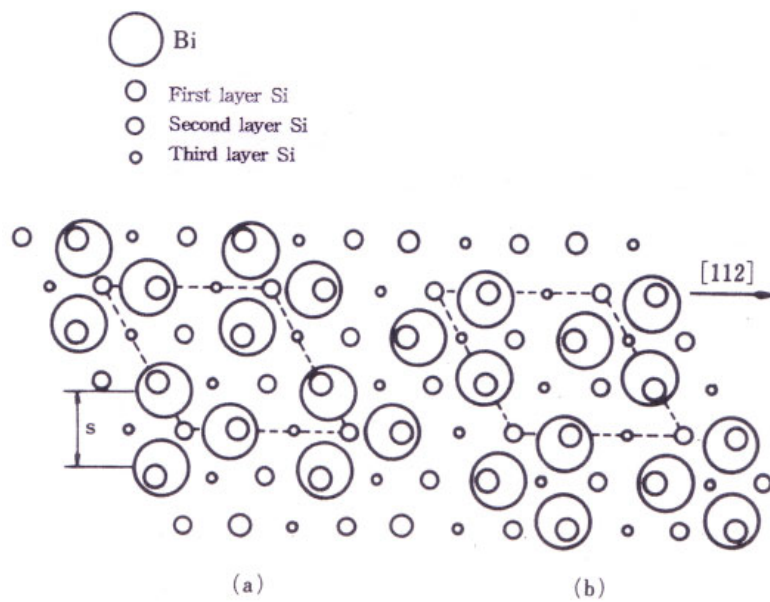


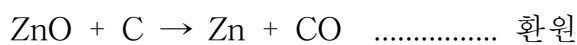
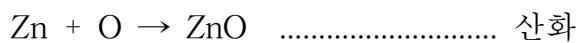
Fig. 2.8 Atom arrangement model for Si adsorption on Si(111)

다 더욱 낮은 곳에 존재하는 구리(Cu)원자의 경우에는 수소분자와 혼성궤도를 만들기 어렵다. 그 때문에 구리표면에 수소분자가 흡착해도 수소분자의 결합은 느슨해지기 어렵다.

단결정 표면에 흡착한 분자는 밀바탕 금속의 단위 격자와는 다른 여러 가지 2차원 격자를 형성한다. 예를 들면, Si(111) 표면에 비스머스(Bi)를 단위자층 흡착시키면 Fig. 2.8과 같이 흡착한다¹⁷⁾. 규소 단결정은 다이아몬드형 결정이고, 그 Si(111)면에 비스머스가 흡착하면 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 구조가 생성된다. Fig. 2.8의 결과는 두께가 약 5 μm 인 시료를 사용하고, 파장이 1.8 \AA 인 싱크로트론 방사(Synchrotron radiation) 단색 X선에 의한 회절을 해석해서 구한 것이다. 비스머스 원자는 표면 제 1층의 규소원자의 잔여 본드(residual bond)와 결합하고 있다.

2.2.2 산화와 환원¹⁸⁾

어느 물질의 표면에서 O와 혼합하는 과정을 산화라고 하고, 반대로 산화물에서 O를 빼앗아 가는 과정을 환원이라 한다.



그러나, 더욱 일반적으로는



등의 O 이외의 비금속원소와의 결합이나 H의 이탈도 산화 중에 포함시키고 있다. 이것은 일반적으로 말하면 그 원소의 원자가의 증가이다. 산화된 원소가 이온결합을 할 경우를 생각하면 원자가의 증가라는 것은 그 원소의 원자에서 빼앗기는 전자의 수가 증가하는 것이 된다. 따라서 산화는 원자에서 전자를 빼앗기는 과정이라고 볼 수도 있다. 또 환원은 그 반대의 과정이라고 볼 수가 있다.

금속표면에 흡착한 산소분자의 피복율이 높아지면 금속원자와 산소원자 사이에 명확한 결합 즉, 금속의 산화가 생성된다. 이러한 표면산화에 관한 반응기구는 우선, 제 1 원자층의 산화가 끝나면 거의 흡착한 산소가 금속 안의 자유전자를 양자역학적 터널링(tunneling) 효과에 의해서 받아들여 산소는 음이온이 되고, 이 음이온에 의한 강한 국부 전기장에 의해 금속 양이온이 금속 안에서 표면으로 빠져나와 산소원자와 결합한다. 즉, 2층째의 산화층이 생성된다. 이와 같은 반응이 연속적으로 발생하여 산화층이 점차 두꺼워져 그 이후의 산화를 방해하는 작용을 할 때가 있는데, 이와 같은 경우 산화물은 보호적(protective)이라 한다. 산화에 의하여 금속표면에 생긴 산화물층을 스케일(scale)이라 부르나 약 3,000 Å 이하 두께의 산화물층은 산화막(oxide film)이라 부르고 있다.

금속의 산화현상은 산화로 생긴 산화물의 성질에 따라 대단히 다르다. 산화물이 금속에 밀착하지 않고 이탈할 때나 금속에 산화물이 생길 때 용적이 감소할 때는 산화물은 금속표면을 완전히 덮을 수가 없으므로 금속표면은 계속하여 산화가 진행하게 된다.

금속에 산화물이 형성될 때의 용적변화는 다음 식으로 결정된다.

$$\text{용적비} = \frac{\frac{M}{D}}{\frac{m}{d}} = \frac{Md}{mD} \quad \text{-----} \quad (2.1)$$

M : 산화물의 분자량

D : 산화물의 밀도

m : 금속의 원자량 (산화물 1분자 중에 2개 이상의 금속원자를 품을 때는 그 합)

d : 금속의 밀도

Table 2.1 The rate of capacity for metal and oxide

Metal	Oxide	Md/mD	Metal	Oxide	Md/mD
Mg	MgO	0.85	Mn	Mn ₂ O ₃	1.75
Al	Al ₂ O ₃	1.38	Fe	Fe ₃ O ₄	2.10
Zn	ZnO	1.41	Fe	Fe ₂ O ₃	2.16
Ni	NiO	1.64	Mo	MoO ₃	3.01
Cu	Cu ₂ O	1.71	W	WO ₂	3.50

Table 2.1은 금속이 산화할 때의 용적비이다. 이 값이 1보다 작을 때는 산화물층은 다공질의 것이 되어 금속표면을 완전히 덮을 수는 없다.

이와 같이 산화막이 보호적이 아닐때는 산화막의 성장속도는 금속표면에서의 산화반응속도에 따라 결정된다. 따라서 일정온도에서는 다음과 같이 표시된다.

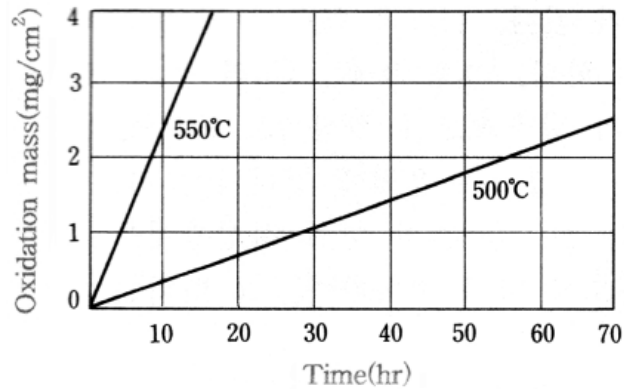


Fig. 2.9 Oxidation of Mg(atmosphere : O₂)

$$\frac{dx}{dt} = A \quad \therefore x = A \quad \text{-----} \quad (2.2)$$

x : 산화막의 두께, t : 시간, A : 상수

산화의 진행도는 시험편의 중량증가를 측정하여 단위면적당의 중량증가로 표시하는 일이 많다. 그 값은 산화막의 두께의 증가에 비례하므로 산화증가량을 W라 하면 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$W = A't \quad \text{-----} \quad (2.3)$$

결국 산화는 시간에 대하여 직선적 관계가 된다. 이것을 산화의 직선법칙이라 한다. Fig. 2.9에 이러한 형태로 산화가 진행되는 Mg이나 알칼리금속 중 Mg의 산화시간에 따른 중량변화 그래프의 예를 나타내었다.

다음에 산화막이 보호적인 경우에는 O와 금속의 원자가 이 산화물층을 확산하지 않으면 서로 접촉할 수 없다. 이 때의 반응은 Fig. 2.10에 나타낸 바

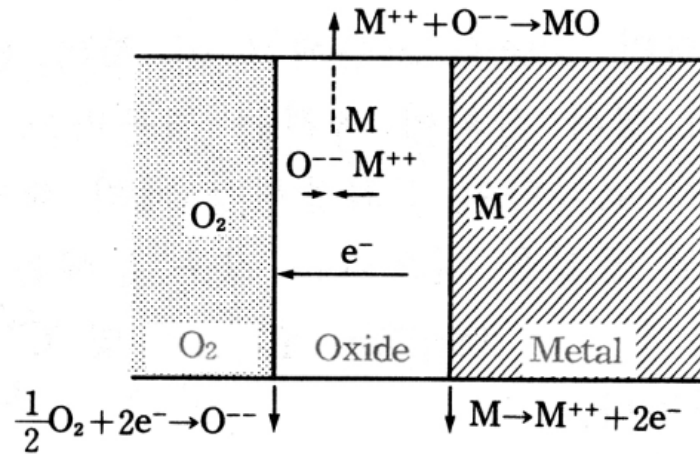


Fig. 2.10 Oxidation of metal across the oxide film

와 같이 산화물과 금속의 계면에서 금속원자는 전자를 잃어 이온화되고 산화물층을 통하여 표면으로 확산한다. 한편 이온화로 유리된 전자는 산화물층을 통하여 표면에 이르고 여기에서 산소원자의 이온화를 돕는다. 이 산소이온은 산화물층의 표면근방에서 확산하여 온 금속이온과 결합하여 산화물을 형성한다.

이때에 산화막의 성장속도는 산화물층 내의 금속 또는 산소이온의 확산속도에 의하여 지배된다. 이온의 확산은 층내의 이온의 농도구배에 비례한다. 평형상태에서는 산화막 양측의 계면에서 이온의 농도차는 일정하다. 산화막 내의 이온농도변화를 직선적으로 생각하면 층내의 이온농도구배는 양계면에서의 이온농도차를 막의 두께로 나눈 것이 된다(Fig. 2.11 참조). 따라서 다음과 같이 표시할 수 있다.

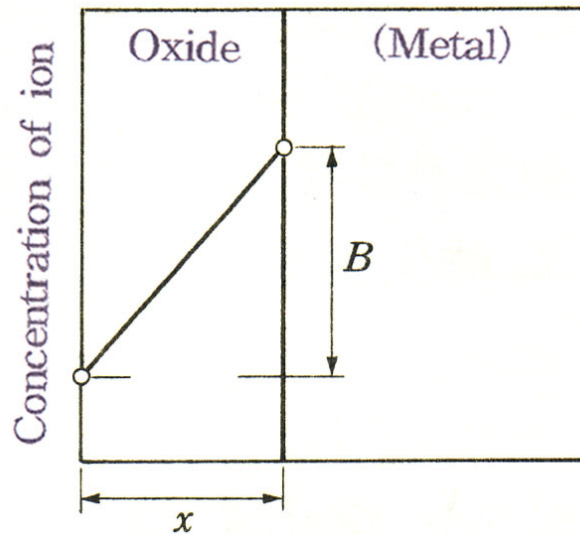


Fig. 2.11 Concentration of metal ions in the oxide film

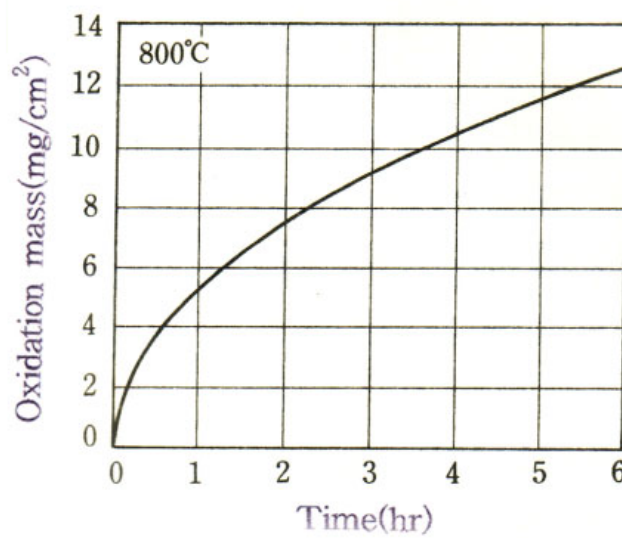


Fig. 2.12 Oxidation of Cu(atmosphere : air)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{B}{x} \quad \therefore x^2 = 2Bt$$

$$x^2 = Ct \quad \text{-----} \quad (2.4)$$

x : 산화막의 두께, t : 시간, B, C : 상수

산화증가량으로 나타내면

$$W^2 = C't \quad \text{-----} \quad (2.5)$$

즉, 산화는 시간의 평방근에 비례하는 관계가 된다. 이것을 산화의 포물선 법칙이라 부른다. 대개의 금속은 고온에서 이러한 형태의 산화를 한다. Fig. 2.12는 Cu의 산화의 시간에 따른 중량변화를 나타낸 것이다. 그러나 이러한 형태의 산화에 속하는 경우라도 계면의 반응속도가 확산속도보다 늦을 때 또는 산화물이 취약하여 산화물 형성 때의 체적변화로 생기는 응력에 견디지 못하고 산화막이 위의 식 (2.4), (2.5)의 상수 C 및 C' 는 온도에 따라 변화한다. 그 변화는 다음과 같이 표시된다.

$$C = De^{-Q/RT} \quad \text{-----} \quad (2.6)$$

Q : 활성화에너지, R : 기체정수, T : 절대온도, D : 상수

이것은 위의 변화가 확산으로 지배되고 있는 것을 생각하면 이 형식으로 설명되는 것은 당연하다.

순금속에 다른 원소를 첨가하면 산화의 양상이 달라진다. 일반적으로 보다 높은 원자가의 원소를 첨가하면 산화속도는 빨라지고, 보다 낮은 원자가의 원소를 첨가하면 산화속도는 늦어진다. 따라서 적당한 원소를 가함으로써 내

산화성을 증가할 수 있다. 또 반대로 특별한 경우로서 산화하기 쉬운 원소를 모체금속 중에 분산시킨 합금에서는 표면에 스케일을 형성하기보다는 금속 내부에서 산화가 진행되는 편이 빠르다. 이것을 내부산화(Internal oxidation)라 한다. 내부산화를 잘 이용하면 미세한 산화물을 금속 내에 분산시킨 상태를 만들 수 있고 표면경화나 금속재료의 강도증가에 이용할 수가 있다.

2.2.3 금속의 부식^{19~22)}

1) 부식의 정의 및 부식 전지(Corrsoion cell)

부식은 금속표면의 원자가 그 결정격자에서 이탈하여 환경성분과 화학적 또는 전기화학적으로 반응하는 것이다. 그러므로 금속이 부식되기 위해서는 금속의 결합력을 형성하고 있으면서 원자의 주위를 돌고 있는 전자가 먼저 분리되어야 하는 데, 전자의 분리를 위해 필요한 것이 전장이며 이 전장을 형성시키는 것을 전위차(potential difference)라고 하고 이는 외적 혹은 내적 환경적인 불균일에 의해서 생긴다.

따라서 금속이 어떤 환경적 불균일에 의해서 전위차가 생기면 전자가 움직이게 되고 전지가 형성되어 전류가 흐른다. 이 전류를 부식전류(Corrosion current)라 하며 이 전류의 근원이 되는 전지를 부식전지(Corrosion cell)라 한다. 이와 같은 과정을 부식과정으로 다시 정리해보면 Fig. 2.12과 같다.

2) 부식의 원인 및 형성과정

(1) 금속자체의 원인

- a) 금속성분의 불균일
- b) 금속조직의 불균일

- c) 금속응력의 불균일
- d) 재료표면의 거칠기
- e) 재료표면의 오염정도

(2) 환경층의 원인

- a) 농담전지 : 용액중에서 이온의 농도가 다른 경우 형성되는 것으로
고농도측이 음극이 되고 저농도측이 양극이 된다.
- b) 통기차 전지 : 산소의 확산차에 의한 경우로 산소가 많은 쪽이 음
극이 되고 적은쪽이 양극이 된다.
- c) 온도차 전지 : 금속주변의 온도가 다른 경우에 생성되는 전지이며
Ag와 Fe중 Fe가 고온음극이 되고 Pb와 Ag중에서
는 Ag가 저온 양극이 된다.
- d) 이종금속 연결전지 : 이온화 경향차가 있을 경우 형성되는 전지로
이온화가 큰 금속은 양극이 되고 적은 금속은
음극이 된다.

(3) 부식의 형성과정

- a) 금속자체의 원인과 환경층의 원인으로 양극과 음극의 형성
- b) 전위차 발생
- c) 양극의 산화반응 : 전자의 배출
- d) 전자전도체(내부금속)를 통해서 전자는 음극으로 이동
- e) 전해질 용액을 통하여 음이온은 양극부, 양이온은 음극부로 이동
- f) 음극의 환원반응 : 전자소비
- g) 양극의 산화반응에 의해서 녹생성 (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO) 및 장치의
파손

Corrosion : ① Separation of atoms from metal surface
② Reaction with environmental factors

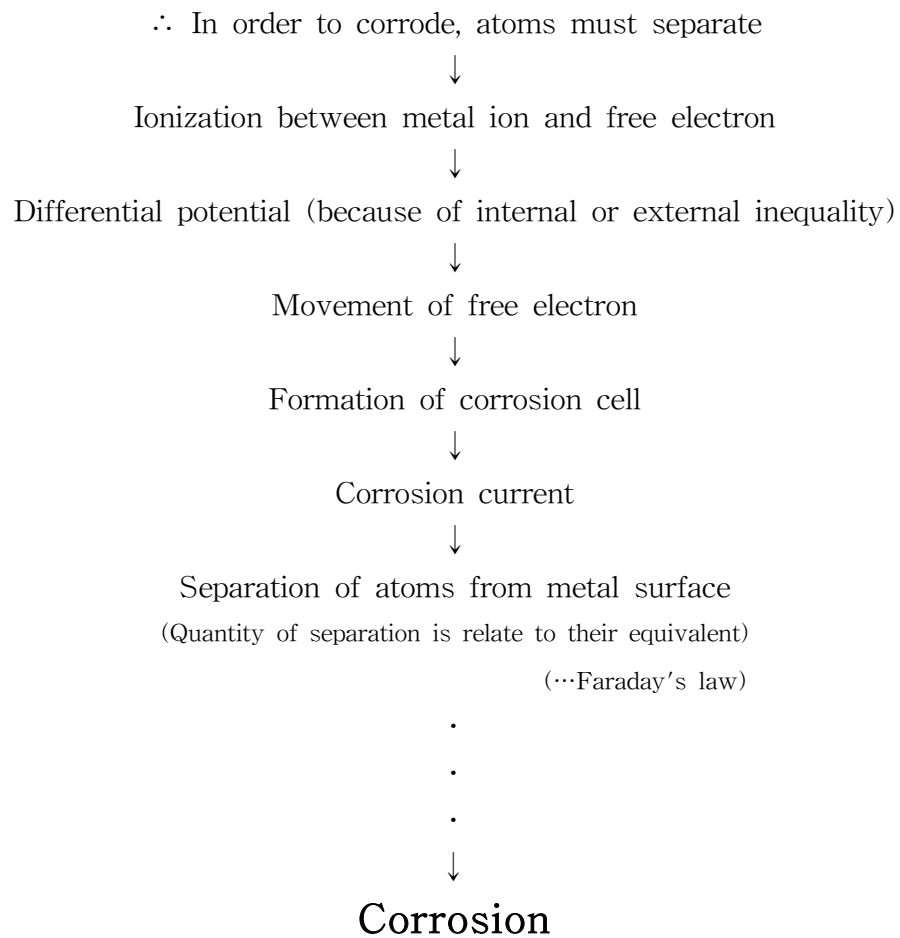
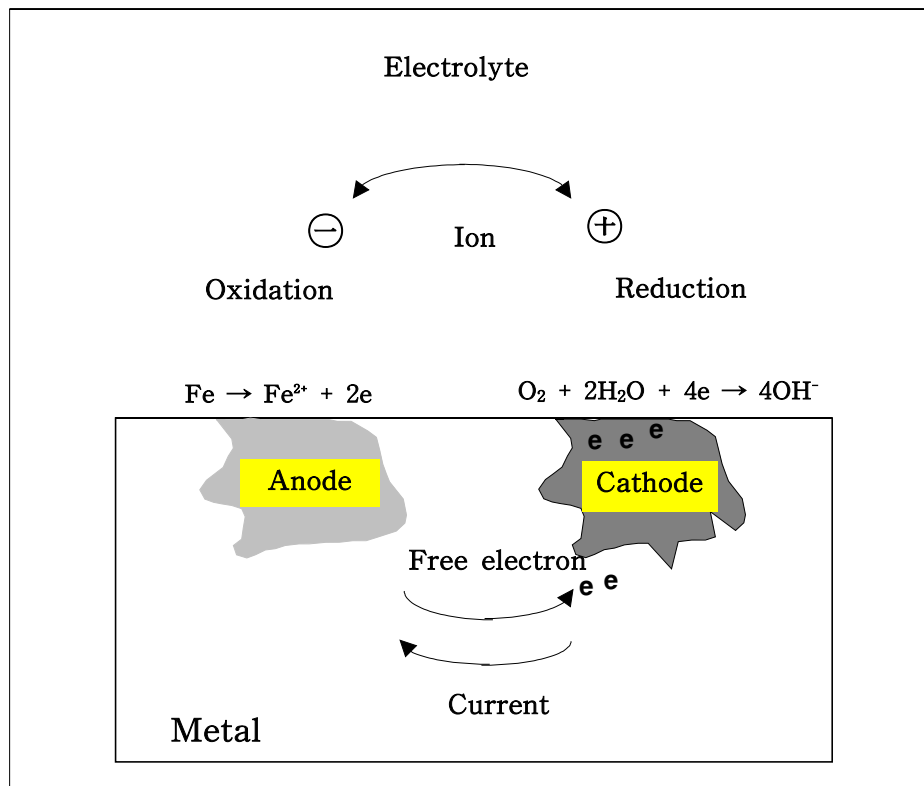


Fig. 2.12 Definition of corrosion



[Condition of corrosion]

- Anode
- Cathode
- Electrolyte
- Electric conductor
- Closed circuit

Fig. 2.13 Schematic diagram of corrosion reaction

3) 양극과 음극 (Anode and Cathode)

이 세상에 존재하는 모든 물질은 자기 고유의 에너지 상태 곧 전위 (Potential)를 가지고 있다. 금속들에 대하여 이것을 상대적으로 비교해 보면 어떤 금속은 쉽게 전해질 내에서 이온이 되려는 성향(이온화 경향)을 가지고 있고 어떤 금속은 상대적으로 그렇지 않다. 이와 같이 금속의 이온화 경향 차는 전위차로 나타나며 상대적 비교를 통해 이온화 경향이 높은 금속, 즉 쉽게 이온이 되어 부식되려는 성질을 가진 금속을 양극이라 정의하고, 그 반대 경향의 금속을 음극이라 한다. 양극과 음극을 다른 말로 표현해 보면

양극(Anode) : 정전류를 금속에서 용액쪽으로 유출하는 전극

음극(Cathode) : 정전류가 용액에서 금속 쪽으로 유입되는 전극

이라 할 수 있다.

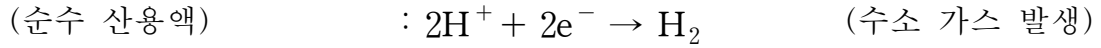
즉, 양극반응은 어떤 금속(M)이 용해(산화) 되는 반응, 곧 전자가 발생하는 반응이며



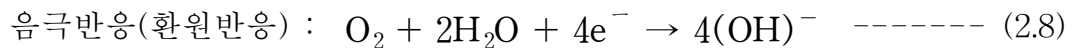
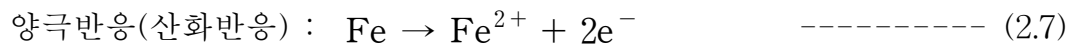
음극 반응은 환원반응 곧 전자의 소모 반응인



을 말한다. 그러나 음극은 이러한 금속의 석출반응 이외에도 용액내 자체 반응에 의하여 전자 소모 반응이 일어나기도 하는 데 보통의 수용액 중에서 일어나는 대표적 음극반응은



이며 이 중 세 번째 반응은 빗물이나 바닷물과 같은 중성 용액에서 많이 일어나는 반응이다. 이 반응경향을 상수도관과 같은 강재에 적용하면 다음 두 식으로 구체화된다.



상기 두 식을 양극과 음극으로 나누어 도식적으로 표시하면 Fig. 2.13과 Fig. 2.14와 같다.

4) 분극과 분극도

부식 반응중 양극에서 발생한 전자는 도선을 따라 음극으로 이동하게 되며 이 전자는 용존산소의 환원 반응에 의해 소모된다. 양극과 음극에서의 전위변화를 분극(polarization)이라 하는데 Fig. 2.15와 같은 전위 (E)와 전류 밀도 (i)의 관계인 소위, 분극도 (polarization diagram)로 표시된다. 여기에서 고전위의 음극은 산소의 환원(소모)반응인 음극 분극에 의해 전위가 감소하고 저전위의 양극은 철의 산화반응인 양극 분극에 의해 전위가 상승하게 되며 두 전위가 같아지는 부식 전위 (E_{corr})에서 해당 부식 전류밀도 (i_{corr})를 유지하면서 부식은 계속되게 된다. 이와 같은 양극과 음극 반응은 같은 금속에

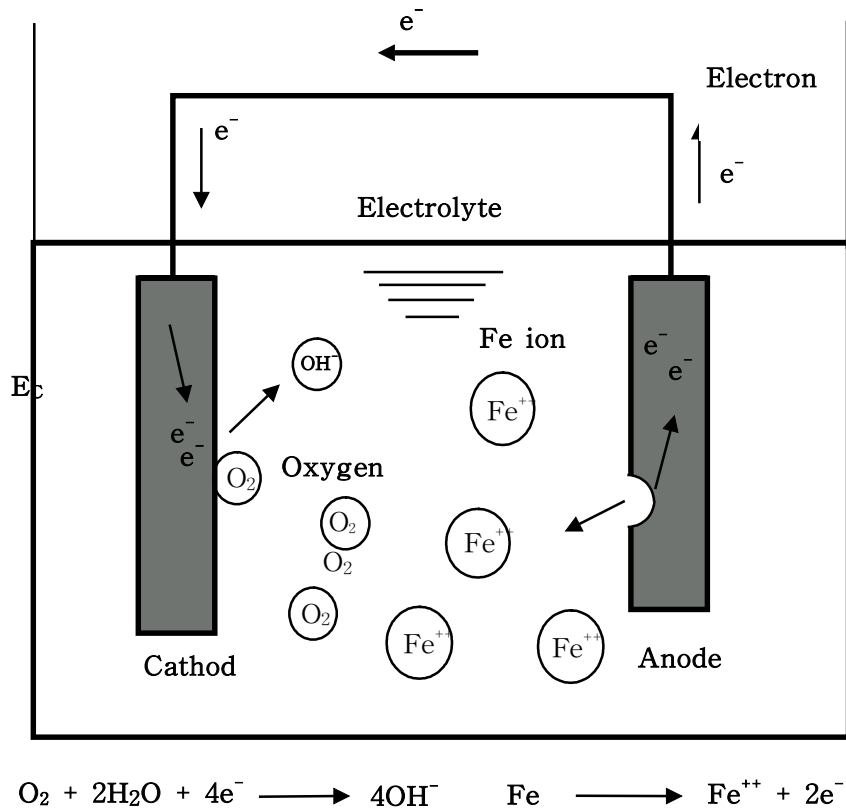


Fig. 2.14 Anodic and cathodic reaction of steel in the electrolyte

서도 전기적으로 연결된 상태라면 표면의 미시적인 재질차나 온도차에 의해 미시적인 양극과 음극이 발생하여 부식이 시작된다.

5) 부식의 종류

(1) 거시적 측면

a) 전면부식 (general corrosion)

금속 표면이 전면에 걸쳐 균일하게 부식, 소모됨으로써 금속의 두께감소가

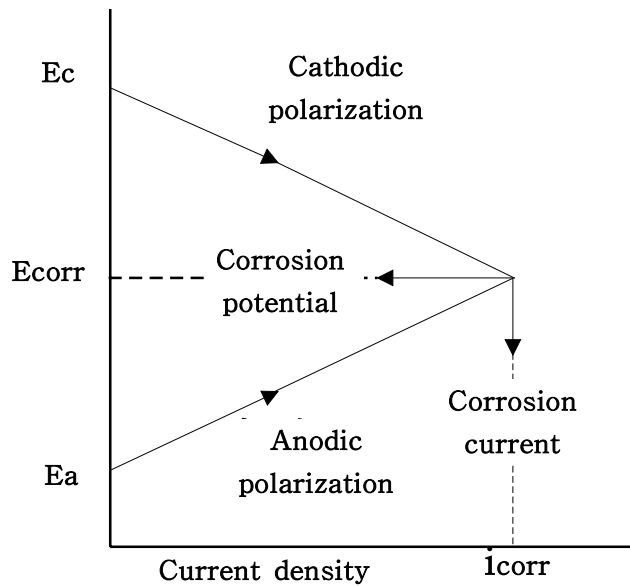


Fig. 2.15 Anodic and cathodic polarization curves

전체에 걸쳐서 균등하게 나타나는 부식이다. 그러나 실제로는 금속의 표면에는 양극과 음극이 존재함으로 똑같이 부식되지는 않으며 외관상 균일하게 일어나는 것처럼 보인다.

b) 국부 부식 (Localized corrosion)

금속 표면이 부식할 때 부분적으로 오목 볼록이 뚜렷하게 나타나면서 일어나는 부식이다. 이것은 표면에 양극과 음극이 뚜렷하게 존재함으로서 양극의 한정된 부분이 심하게 부식되는 현상이다.

c) 전지작용 부식 (Galvanic corrosion)

재료층의 원인에 의해서 어느 한 쪽의 금속이 양극이 되어 심하게 부식되는 현상이다.

d) 극간부식, 틈새형 부식 (Crevice corrosion)

통기차 전지의 원인에 의해서 일어나는 부식이다.

e) 공식 (Pitting)

스텐레스강 등이 염화물에 의해서 표면이 국부적으로 파괴되어 외관상 곰보처럼 나타나게 되는 데 이것을 공식이라 한다.

f) 선택 부식 (Selective corrosion)

합금 중의 한 성분 즉, 황동중의 아연만이 선택적으로 부식되는 현상으로 탈아연 부식이라고도 한다.

g) 마모 부식 (Erosion corrosion)

(a) 충격 침식 (Impingement attack)

해수 파이프 내에서 모래 등의 입자가 파이프 내면에 충격을 주어 표면 피막을 파괴하고 그 부분이 양극으로 작용하여 국부적으로 발생하는 부식을 말한다.

(b) 찰과부식 (Fretting corrosion)

엔진의 기어가 맞물려 돌아갈 때 금속과 금속의 상호마찰에 의해서 피막의 파괴 및 국부 부식 현상이 나타나는 부식을 말한다.

(c) 캐비테이션 (Cavitation)

프로펠러나 원심 펌프의 임펠러 등에서 유체의 와류와 함께 기포가 발생하고, 이들의 기포가 금속 표면에서 파괴될 때 큰 압력파가 발생되어 표면의 피막을 파괴하게 되고 부식이 진전된다.

(2) 미시적 측면

a) 입계부식 (Intergranular corrosion)

결정입자와 입자사이, 즉 입계가 국부적으로 부식되는 현상으로 가장 대표적인 경우가 스테인레스강의 용접부 주위에 Cr양의 결핍으로 입계를 따라 일어나는 부식을 들 수 있다.

b) 응력부식균열 (Stress corrosion cracking)

구조물이 외력을 받아서 표면의 피막이 파괴되면 이 부분이 양극으로 작용하여 국부부식이 되고, 이 부분에 응력이 더욱 집중되어 균열이 또 다시 발생하는 부식의 반복작용 현상이다.

c) 수소취화(Hydrogen embrittlement)

금속 내부에 수소가 침입하여 낮은 응력하에서도 급격하게 취성적으로 파괴되는 현상이다.

2.3 여러 가지 표면개질 방법

2.3.1 플라즈마^{23~31)}

1) 플라즈마의 정의

플라즈마 (Plasma)라는 단어는 네온 가스등의 진공방전의 연구 과정에서 랭뮤어가 이용한 것이다. 진공방전 중의 양광주 영역은 이온과 전자가 거의 같은 밀도로 분포하고, 전기적으로는 거의 중성상태이다. 이 영역은 보통 기체에는 없는 흥미 깊은 중요한 성질이 있기 때문에 플라즈마라는 새로운 명칭이 생기게 되었다. 현재 일반적으로 플라즈마는 [양의 전기를 갖는 입자와 음의 전기를 갖는 입자가 거의 동일한 밀도로 존재하고, 전체적으로는 전기적으로 거의 중성상태로 있는 입자집단]으로 정의되고 있다. 따라서, 고체, 액체, 기체의 3상태에 더하여 제4의 상태로 분류를 하고 있다. 플라즈마에는 대부분 중성입자 중에 중성입자의 일부가 전리하는 [약전리 플라즈마]와 모두 전리여 이온과 전자로 나누어진 [완전전리 플라즈마]가 있다. 박막기술에서는 약전리 플라즈마를 이용하는 것이 가장 많다.

공업적으로 이용하는 플라즈마는 불활성 기체 gas와 반응성 gas를 일정한 진공상태로 유지한 금속 혹은 유리 용기(진공용기, 챔버) 내에 유도된 방

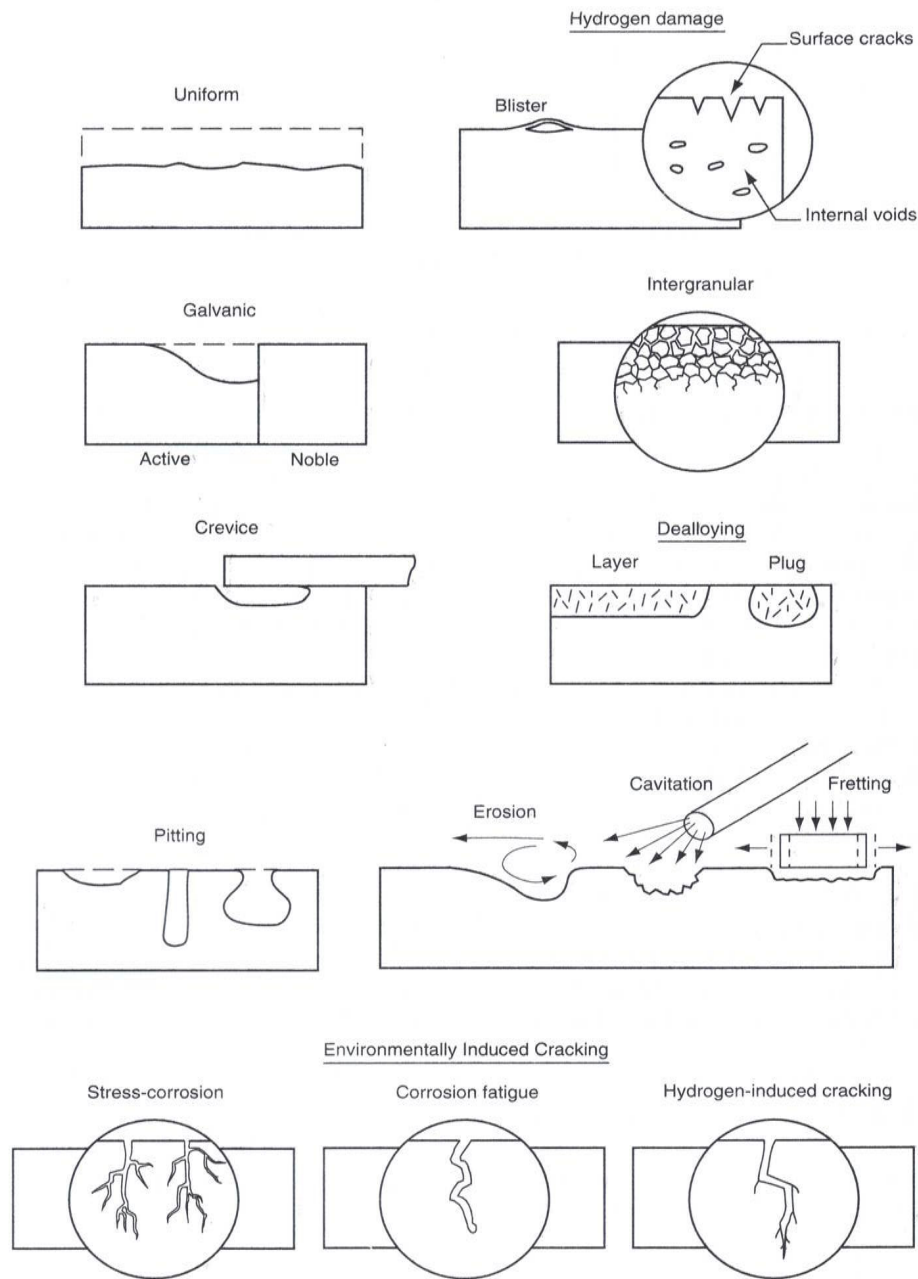


Fig. 2.16 Forms of corrosion

전가스 플라즈마이다. 플라즈마는 용기 내에 설치한 전극 사이에 인가하는

직류전계, 고주파전력, 마이크로파 전력 등에 의해 가속된 전자와 가스분자의 충돌전리를 이용하여 생성된다. 플라스마 생성 방식에 따라 고주파 플라스마, 마이크로파 플라스마 등으로도 불린다. 플라스마 중에는 이온, 전자 외에 여기상태의 원자, 분자 혹은 분자의 해리에 의해 생긴 중성의 활성종(라디칼)등이 존재하고 있다. 또한 여기된 원자와 분자가 기저상태로 돌아가는 과정(순화)에서 원자고유의 발광이 생긴다. 게다가, 이온과 전자의 재결합이 플라스마 중이나 용기 벽에서 발생한다. 플라스마는 전리와 재결합이 평형상태로 있는 입자집단으로 있다.

2) 플라스마의 온도

플라스마 내에 기체분자(원자), 이온, 전자는 서로 충돌하면서 운동하고 있다. 이온과 전자는 기체분자의 열운동보다 큰 운동에너지를 전계에 의해 얻는 것이 가능하지만, 다른 입자와의 충돌에 의해 운동에너지가 교환되어 어떠한 정상상태로 된다. 이 분포를 Maxwell-Boltzmann 분포라 하고, 정상상태에서는 평균 운동에너지에서 온도(전자온도, 이온온도, 기체온도)를 정의하는 것이 가능하다. 즉, 이온과 다른 입자(원자, 분자)와의 탄성충돌에 의한 운동에너지의 교환이 크게 되고, 전자와 다른 무거운 입자(원자, 분자, 이온)의 탄성충돌에 의한 운동에너지의 교환은 작아진다. 따라서 단위시간당의 충돌회수가 작은 경우(저압력)에는 정상상태에 있기 때문에 전자의 평균운동에너지는 높게 얻어지고, 다른 무거운 입자의 평균운동에너지와 일치한다. 즉, 전자와 이온 온도와 기체분자와의 사이에 열적인 평균이 성립하지 않는 상태의 플라스마를 [비열평균 플라스마]라 불린다. 이 플라스마는 전자온도(T_e) \gg 이온온도 (T_i) \approx 기체온도 (T_n)의 상태이고, 기체온도가 저온(실온 정도)이기 때문에, [저온플라스마]라고도 부른다. 공업적으로 이용되는 대부

분의 플라즈마는 이와 같이 비열평형 플라즈마(저온 플라즈마)이다. 플라즈마 중의 전자와 이온의 온도는 평균 운동에너지 ($k_B T$)로 나타내는 것이 많고, 그 단위는 eV가 이용된다. 온도의 단위 (K)와의 대응관계는,

$$1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19} / 1.38066 \times 10^{-23} (\text{J/K}) = 11,600\text{K} \quad \text{-----} \quad (2-9)$$

로 일반화 되어있다. 박막기술에서 이용되는 플라즈마의 전자온도는 수 ~ 10eV 정도로 있다.

압력을 높게 하면(아크방전), 단위시간당의 충돌회수가 많게되고, 전자와 다른 무거운 입자 사이에서도 운동에너지가 충분하게 교환 되어, 전자온도와 기체온도, 이온온도가 거의 동등한[열평형 플라즈마]의 상대로 된다.

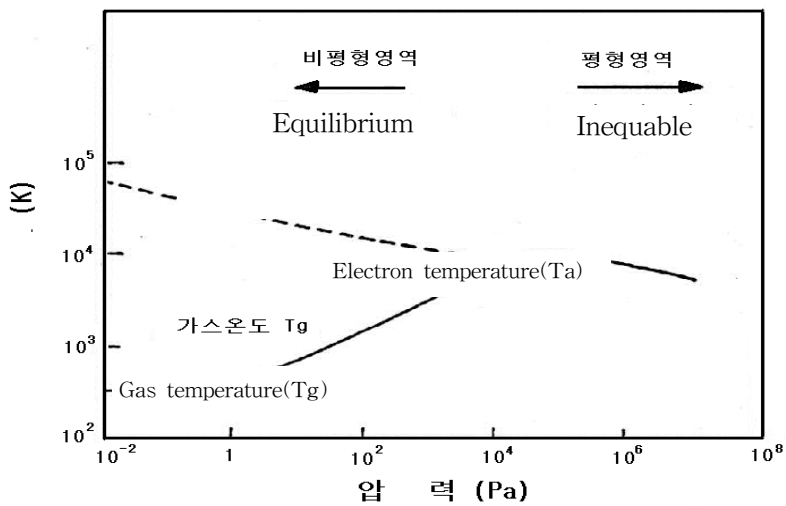


Fig. 2.17 Relation of pressure (Pa) and temperature at plasma

Table 2.2 Division of glow plasma

Inequable plasma (Low temperature plasma)	Glow discharge(DC)
	Corona discharge(DC)
	RF discharge
Equilibrium plasma (High temperature plasma)	Arc discharge(DC)
	RF discharge

3) 플라즈마의 전위

플라즈마는 중성입자만으로 된 전자·이온처럼 하전입자를 함유한 입자집단이다. 그러나 플라즈마 전체의 전하는 중성이기 때문에, 플라즈마중의 전하를 움직일 때 필요한 것은 거시적으로 보면 0이다. 즉 플라즈마 중의 전위(plasma potential : V_p)는 일정하다. 이 V_p 를 결정하기 위해서는 플라즈마와 전위의 기준이 되는 물체와의 관계가 어떻게 되어있는가가 중요하다.

4) 플라즈마 효과

플라즈마 내의 이온은 물질고유의 성질과 함께 운동에너지, 운동량, 전하를 기관에 가속시킨다. 따라서 막형성을 행하는 이온이 갖는 운동에너지는 막형성의 초기단계에서 핵생성, 핵성장, 핵의 응집작용을 촉진하는 효과가 있다. 어느 정도까지 가속전압을 증가하면, 기관상에서 핵밀도가 증가하는 효과가 크게 된다. 또한, 이온 운동에너지의 효과로써 Sputter효과 (표면청정효과, 에칭효과, 부착력증가와 결정성, 배향성, 물폴로지의 변화개선)로 물리증착(0.1~0.5eV)이나 화학적흡착(1~8eV)이 되는 표면에 적당한 입사 에너지를 선정하여 표면의 손상을 적게하고 청정화하는 것이 가능하다. 이와 같은 적당한 이온 충돌은 결정핵생성, 성장을 촉진하고, 막형성의 초기단계에 효과적으로 작용한다. 즉, 핵생성과 성장에 주는 효과(핵생성, 핵성장, 핵의 응집,

성장 배향성, 물포로지)로써 이온주입효과가 있고, 가열효과(결정배향성, 물포로지, 화학반응의 촉진, 확산성)로는 이동효과(표면이동, 확산효과, 결정성효과)가 가능하게 된다. 이온의 효과로는 화학반응의 촉진(산화막, 질화막, 탄화막, 붕화막, 실리사이드막등, 반응성, 성막의 저온화)등이 있고, 높은 전자 온도의 효과는 약한 표면에서 전자효과에 의해 반응, 석출, 막 제작에 양극의 효과가 있다.

2.3.2 플라즈마를 이용한 표면처리³²⁾

1) 표면처리 프로세스의 분류

고성능 재료의 표면개질기술 중에 재료의 박·후막 표면처리 방법은 Table 2.3에 나타내는 것과 같이 크게 분류 할 수 있다³³⁾.

(1) CVD(Chemical vapour deposition, 화학증착법)

CVD는 코팅하려고 하는 재료의 구성원소를 포함한 단체 또는 화합물 한 종류 이상의 원료가스를 기판표면에 공급해서 기상(gas phase)중 화학반응에 의해 막을 제작하는 방법이다. 즉, 원료가스를 반응실에 집어 넣고 열, 플라즈마 또는 빛의 작용에 의해 반응을 일으키게 한다. 이러한 CVD는 화학반응을 일으키는 에너지의 방식에 따라 크게 열 CVD, Plasma CVD 및 광 CVD로 분류한다.

a) 열 CVD

열 CVD의 장치구조에는 수평형, 수직형, 실린더형, 바렐형, 판케익형 등이

Table 2.3 Classification of material surface modification methods

Surface finishing techniques	Wet process	Electro deposit	Cathodic extraction
			Anodic oxidation
		Electroless deposit	Reduction
			Chemical reaction
	Dry process	Physical vapour deposit(PVD)	Vacuum evaporation
			Sputtering
			Ion plating
			Ion beam implantation
		Thermal spray	Atmosphere
			Vacuum
		Chemical vapour deposit(CVD)	Thermal CVD
			Plasma CVD
			Photo CVD

있다. 이것은 기판의 가열을 어떤 방식으로 할 것인가가 중요하다. 기판의 가열방식에는 저항 가열, 고주파 유도가열, 적외선램프 가열 및 레이저 가열 등의 방식이 있다.

CVD가열방식은 장치의 구조나 제작하는 막의 종류에 따라 선택되며, 보통 기판은 약 1,200℃까지 가열 가능하다.

b) 플라즈마 CVD

플라즈마 CVD는 반응가스를 플라즈마 상태로 해서 활성인 라디칼(radical)

이나 이온을 생성시킨 활성분위기에서 화학반응을 일으켜 보통 저온의 기판 상에 막을 형성하는 방법이다. 일반적으로 글로(glow)방전을 이용하는 경우에는 압력을 1~100 Pa 범위로 한다. 열 CVD에서는 반응가스를 약 1,000℃로 가열해서 코팅을 하고 있으나, 플라즈마 CVD에서는 약 300℃의 온도 혹은 그 이하 온도에서 양호한 막을 형성할 수 있다. 플라즈마 발생은 공업적으로 고주파 방전과 마이크로파 방전 방식이 많이 이용되고 있다.

c) 광 CVD

광 CVD에서는 광화학 반응을 이용해서 막을 제작하며, 저온상태에서 프로세스를 할 수 있다. 광에너지의 이용으로 인해 플라즈마는 발생하지 않고 여기입자, 라디칼 등의 중성활성입자 만이 생성되기 때문에 하전입자에 의한 기판의 손상을 방지할 수 있다.

또한 광 CVD는 각종 가스분자에 따라 분해에 필요한 흡수파장이 서로 다르다. 사용하는 가스분자에 맞는 파장의 빛을 사용하는 것이 중요하다. 자외선 및 진공 자외선 광은 가스분자의 전자상태를 여기해서 분해하는데 이용된다. 광원은 저압 수은 램프, 엑시머 레이저(Eximer laser) 등이 사용되고 있다.

(2) PVD(Physical vapour deposition, 물리적 증착법)

일반적으로 PVD는 세가지의 기본적 피복법이 있는데 진공증착, 스퍼터증착, 이온플레이팅이 그것이다. 이 세가지 기본법은 각각의 특징을 개선하거나, 보충하여 목적에 맞는 성막조건을 얻기위해 여러가지 방법이 이용된다. 간단한 물리증착, 특정의 가스(반응성 가스와 금속성가스)를 반응시켜, 합금과 화합물을 증착시키는 반응성 PVD 프로세서 등, 여러 가지 개량 프로세스

가 개발되어 있고, 반응성 진공증착, 반응성 스퍼터, 반응성 이온플레이팅 등이 있다. 진공증착법 이외의 두 개의 기본방법은 플라즈마를 적극적으로 이용한다. 즉, 이온과 활성입자를 이용하여 밀착력 등이 향상된다.

PVD의 기초 프로세스는 증발과 증착에 있고, 이 프로세스의 공정 및 이것에 대하여 각종 연구가 진행되고 있다. 예를들면, 스퍼터 증발법이나 이온화(플라즈마화), 바이어스 전압 인가하프로서 박막 성질을 개선하는 것이다.

PVD의 큰 특징은 저온에서 증착이 양호한 피막을 얻을 수 있고, 대단히 많은 종류의 피막성막이 기판에서 이루어지고, 합금, 화합물과 복합화합물의 피막생성이 가능하며, 습식도금 방식에 비해서 환경문제가 발생하지 않는다. 이러한 특징을 갖는 PVD의 기초적 사항은 다음과 같다.

a) PVD의 기초사항

(a) 가열증발

기체분자 운동론을 이용하면, 가열증발속도는

$$\frac{d_m}{d_t} evap = 5.8 \times 10^{-2} \alpha \cdot p \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2} \quad \text{-----} \quad (2.10)$$

여기에서 $(d_m/d_t)evap$ 는 가열증발속도로서 단위는 $[g/cm^2 \cdot s]$ 이고, α 는 응결계수, p 는 증기[Torr]($1Pa = 7.5 \times 10^{-3} Torr$), M 은 그램 분자량이고 T 는 온도이다. α 는 많은 금속 등 단원자 기체의 경우는, 거의 1로 보는 것이 좋다. 일반적으로, 다원자 분자 등은 $\alpha < 1$ 이 되기 쉽다. 증착은 평균증기압이 $10^{-2} Torr$ 로 되기까지 가열한다. 이때 입자의 평균속도 $V = 14.55 (T/M)^{1/2} [cm/s]$ 로 나타나지만, 실제의 증발속도는 분위기 가스 압력에 영향을 받는다.

(b) 스퍼터 증발

스퍼터 현상이라는 것은 높은 운동에너지를 갖는 원자와 분자의 입자가 고

체에 충돌할 때에 고체로부터 원자가 튀어나오는 것을 말한다. 일반적으로 높은 운동에너지 입자는 주로 양 이온(Ar^+ 등)을 전계로 가속하는 것에 의해 얻어진다. 스퍼터되는 고체를 타겟(target)이라 부른다. 1개의 이온이 타겟을 두드릴 때 타겟으로부터 날아오는 스퍼터 원자의 총계적인 확율을 스퍼터율이라 부른다. 스퍼터율은 타겟 물질과 그것을 두드리는 이온의 종류, 에너지, 온도 그리고 결정구조에 따라 다른값을 갖는다. 30~50eV 이하에서는 스퍼터 현상은 일어나지 않지만, 100eV~1,000eV에서는 에너지에 거의 비례하여 증가하고, 1,000eV~10,000eV에서는 급격히 증가하게 되고, 그 후 저하한다. 일반적으로 전압은 500~1,000V의 전압을 인가하는 것이 많다. 이 스퍼터율은 또한 충돌이온의 종류에 의해서도 달라진다. 일반적으로 무거운 이온 쪽이 스퍼터율은 크다. 보통은 Ar 가스를 이용한다.

(c) 평균자유행정

증발원자와 분자가 진공 상태에서 서로 충돌없이 비행이 가능한 총계적인 거리를 일반적으로 평균자유행정(mean free path : $\lambda[\text{cm}]$)이라 한다. 이것은 기체분자가 1초간에 날아 움직이는 사이에 점유하는 유효체적 중에 있는 기체분자수에 관계하기 때문에 같은 기체분자의 상호간에는

$$\begin{aligned}\lambda &= 1/(2^{1/2}n\pi\delta^2)[\text{cm}] \\ &= kT/(2^{1/2}\pi\delta^2P) \\ &= 2.33 \times 10^{-4} T/(\delta^2 P) \quad \text{-----} \quad (2.11)\end{aligned}$$

(n: 갯수/mL, δ : 직경/A, T: 절대온도/K, P: 압력/Torr)

이것을 He과 Ar에 대하여 나타내면 Table 2-3과 같이 된다.

Table 2.4 Mean free path of He and Ar

Element Pressure	He	Ar
M	4.00	39.09
δ	2.18	3.67
$\lambda(760 \text{ Torr}, 0^\circ\text{C})$	2.76×10^{-5}	2.76×10^{-6}
$\lambda(1 \text{ Torr}, 25^\circ\text{C})$	2.76×10^{-2}	2.76×10^{-3}
$\lambda(10^{-2} \text{ Torr}, 25^\circ\text{C})$	1.46	0.516
$\lambda(10^{-3} \text{ Torr}, 25^\circ\text{C})$	1,460	516

(d) 감압방전현상

감압하에서 글로우 방전하면, 음극표면 근방에 음극강하부가 발생하고 이 음극강하부 전압은 음극과 양극 사이의 전압과 거의 같아 진다. 음극부에서 양 이온과 중성 가스분자와 충돌이 잘 일어난다. 이때, 전압은 음극충돌 이온 운동에너지의 최대값 얻기 위해서 인가한다.

(e) 피막의 형성

피막은 응결-핵발생-결정핵의 발생-성장 순서로 형성된다. 이때 피막의 성장과 특성에 미치는 요소는 막생성 목적물의 가스 과포화도와 진공도 및 가스(첨가 혹은 불순물 가스) 등의 영향이 있다. 과포화도는 $P_0/P_{sub} = K(T_0/T_{sub})^{1/2}$ 의 관계가 있고, 온도는 $T/T_m = 0.5$ 배(T_m : 융점)가 적당하다. 기판 온도가 비교적 높은 때는 결정입자 형상이 크고, 낮은 때는 작게 되어진다. 또한, 증착 속도에서 입사밀도가 작으면 결정핵의 생성이 지연되고, 입자는 조밀하고 공극이 많은 피막이 되며, 입사밀도가 크면 결정핵 생성이 잘 일어나는 조밀한 피막이 된다.

b) 진공증착

진공증착법은 1857년에 Faraday가 처음 시행한 방법이다.¹⁵⁾ 이 방법은 박막 제작법 중에서는 가장 간단하고, 실험실에서 가장 보편화된 방법이다. 원리는 간단하게 진공중에서 박막을 제작하는 물질을 가열하여 증발시키고 그 증기를 적당한 면위에 부착시키는 것이다. 증발과정이 열교환 과정이라는 점이 스퍼터링법과 다른점이다. 이렇게 제작한 박막을 진공증착막이라 부른다.

이 방법의 잇점은,

- ① 장치 전체의 구성이 비교적 간단하다.
- ② 대단히 많은 물질에 쉽게 적용 가능하다.
- ③ 박막의 메카니즘이 비교적 단순하기 때문에, 박막형성에 있어 핵생성과 성장 이론과의 대응이 항상 쉽다.
- ④ 박막을 만들 때, 열적·전기적 소요가 작기 때문에 박막 형성시 막의 물성연구(in-situ observation)에 적당하다.
- ⑤ 열역학적으로 평행한 조건에서 가능한 물질과 다른 결정구조를 갖는 물질과 다른 성분비를 갖는 화합물을 만드는 것이 가능하다.

일반적으로 결점으로는 다음과 같은 것이 있다.

- ① 박막과 기판의 면 사이의 접착이 약한 것이 많다.
- ② 박막 구조는 재현성이 나쁘고, 물성을 이용한 소자등의 신뢰성이 낮다.
- ③ 증기압이 낮은 물질에 대해서는 적용하기 어렵다. 특히 실용적으로 사용되는 Pr, Ta, Ti, W 등을 이 방법으로 제작하는 것은 매우 어렵다.
- ④ 물질을 증발시킬 때 히터에 있는 재료가 함께 증발하고, 박막중 불순물이 혼입된다. 그외 진공장치 중 잔류가스 분자도 불순물로 박막중에 들어갈 수 있다.

(a) 기체의 분자 운동론의 기초

기체분자의 기본적인 법칙은 Maxwell-Boltzmann의 속도분포법칙이다. 이 법칙은 기체분자가 수밀도 n 으로 공간적에 다양한 분포를 하고 있을 때, 속도 \mathbf{v} 와 $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ 의 사이에 있는 분자수 $n f(\mathbf{v})d\mathbf{v}$ 를 얻는다. $f(\mathbf{v})$ 는 분포갯수이다.

이 법칙을 고려할 때는 기체분자의 각 방향의 속도성분의 분포는 서로 독립적이라고 판정된다. 그러면, f 는 $v = |\mathbf{v}|$ 만의 관계 $f(v^2) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)$ 이다. 여기에서 v_x, v_y, v_z 는 직교좌표계에 있는 \mathbf{v} 의 각방향에의 성분이다.

이와 같은 형으로 나타낸 관계수 f 는

$$f(v^2) = A e^{-v^2/v_m^2} \quad \text{-----} \quad (2.12)$$

$$g(v_i^2) = A^{1/3} e^{-v_i^2/v_m^2}, \quad i = x, y, z \quad \text{-----} \quad (2.13)$$

의 형으로 되는 것이 명확하다. 여기에서,

$$A = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}, \quad v_m = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \quad \text{-----} \quad (2.14)$$

단, v_m 은 분포의 최대속도, m 은 기체분자의 질량, k 는 Boltzmann정수, T 는 절대온도이다.

기체분자의 속도분포가 식 (2.12), (2.13)과 같이 표현되어지는 것을 Maxwell-Boltzmann의 속도분포식이라 한다. 식 (2.12)는 속도공간에 있는 체적 $d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$ 에 대하여 분자수를 얻는 분포관계수로 있지만, f 와 \mathbf{v} 만의 관계수에서 기체분자에 관한량을 계산할 때에는 \mathbf{v} 와 $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ 의 사이의 속도를 갖

는 분자수를 얻어 관계수를 구하는 것이 편리하다. 따라서, 다음과 같이 생각된다. v_x, v_y, v_z 를 직교축으로 하면, 원점으로부터 임의의 점까지 거리가 v 로 된다. 원점을 중심으로 하는 반경(v), 및 $v+dv$ 의 두 개의 구에서 둘러싸인 부분의 체적을 구하면, $4\pi v^2 dv$ 으로 된다. 그러므로 이 부분에 있는 분자의 수를 얻는 분포관계수를 $F(v)$ 로 하면,

$$F(v)dv = f(v^2)4\pi v^2 dv = A e^{-v^2/v_m^2} 4\pi v^2 dv \quad \text{-----} \quad (2.15)$$

으로 된다. $F(v)$ 가 dv 로 관계하는 분포관계수가 된다.

식 (2.14)로부터 기체분자수의 산술평균속도 v^- 가 계산 가능하다. 즉, 상기의 계산공식은 Maxwell-Boltzmann분포에 관계한 계산에 유용하다.

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = (n - \frac{1}{2})(n - \frac{3}{2}) \cdots \frac{1}{2} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}} \quad \text{----} \quad (2.16)$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \quad \text{-----} \quad (2.17)$$

v^- 는 그 정의로부터 확실하게

$$v^- = \frac{1}{n} \int_0^\infty v n F(v) dv$$

로 된다. 식 (2.14), (2.16)으로부터

$$\begin{aligned} v^- &= \int_0^\infty v \cdot A e^{-v^2/v_m^2} \cdot 4\pi v^2 dv \\ &= 4\pi A \cdot \frac{v_m^4}{2} \end{aligned}$$

$$= \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \text{-----} \quad (2.18)$$

이다.

이를테면, 열운동속도 $\sqrt{v^2}$ 을 계산 하여 보면,

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{3}{2} m v_x^2 = \frac{2}{3} kT$$

$$\therefore v^2 = \frac{3kT}{m}$$

$$\therefore \sqrt{v^2} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \text{-----} \quad (2.19)$$

로 된다. 식 (2.7), (2.11), (2.12)를 비교하면, 분포의 최대속도 v_m , 산술평균속도 v , 열운동속도 $\sqrt{v^2}$ 의 사이에는

$$v_m : v : \sqrt{v^2} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3} = 1 : 1.13 : 1.23$$

의 관계가 있는 것을 알 수 있다.

다음에 열평형상태에 유지된 계 내에 임의의 직교좌표계를 갖고, x축에 수직한 단위면적을 생각한다. 속도의 x성분이 v_x 와 $v_x + dv_x$ 의 사이에 있는 기체분자의 수는 단위체적당 $ng(v_x)dv_x$ 이다.

생각하는 단위면적의 면을 저면으로 하고, 높이를 $v_x(\times \text{단위시간})$ 으로 하는 원주를 생각한다. 이 원주내에 있어 속도의 x성분이 v_x 분자수와 같은 수의 기체분자가 단위시간에 저면을 가로지른다. 이것을 모든 속도 x성분에 대하여 적분한 것이 단위면적을 단위시간에 통과하는 전분자수이다. 그것을 J 라두고

$$J = \int_0^\infty V_X \cdot ng(v_x)dv_x \text{-----} \quad (2.20)$$

이다. 이식에 (2.12)를 대입하면,

$$J = \int_0^{\infty} v_x n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x$$

이다. 식 (2.19), (2.17)을 적용하여,

$$\begin{aligned} J &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{2} \frac{2kT}{m} \\ &= n \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \\ &= n \left(\frac{1}{16} \cdot \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \\ &= \frac{1}{4} nv^- \end{aligned} \quad \text{-----} \quad (2.21)$$

라는 식을 얻는다.

c) 이온플레이팅(Ion plating)

이온 플레이팅은 진공증착으로 형성한 막이 부착력이 떨어지는 것을 개선하려는 목적으로 개발되었다. 1963년 미국의 Mattox가 직류여기방식을 개발한 이래 각종 방식이 고안되어 표면 코팅법으로서 광범위하게 발전해 왔다. 이온플레이팅은 이온, 플라즈마를 이용한 활성화증착 방법으로서 현재 많은 종류의 코팅방식이 응용개발 되어 있고, 수십 nm ~ 수십 μm 두께의 막이 형성이 가능하다.

이온플레이팅에 의한 코팅의 장점은 막의 부착력이 크고, 막의 결정성이 좋으며 반응성이 우수하다는 것이다. 즉, 이러한 막은 이온이나 라디칼이 막형성에 기여하고 있고, 이온충격에 의해 기판의 청정화나 가열효과를 나타내며, 기판에 이온주입이 일어나는 등의 효과에 기인한다.

이온 플레이팅은 저압 방전에 의해 발생시킨 플라즈마를 직접 이용하는 방식이 대부분을 이루고 있다. 플라즈마를 발생시키는 방법으로는 직류(DC)방전, 고주파(RF)방전, 마이크로파 방전 & 중공음극(hollow cathode)방전, 바

이어스 프로브(bias probe), 열전자 활성화, 아크(arc)방전 등이 이용되고 있다. Fig. 2.18은 각종 이온플레이팅 장치에 대한 구성도를 각각 나타내고 있다.

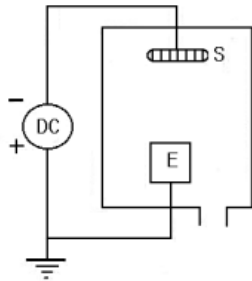
이온플레이팅의 동작 압력은 각종 방식에 따라서 차이는 있으나 주로 $10^{-3} \sim 10$ Pa의 범위로 하고 있다. 또한 이온플레이팅에 의해 막을 증착하기 전에는 불활성가스인 아르곤의 플라즈마를 통한 붐바드먼트 클리닝(Bombardment cleaning)을 해서 밀착성을 크게 할 수 있다. 막의 제작은 금속이나 합금의 경우는 물론 반응가스의 플라즈마를 이용해서 증발물의 가스와 화학반응시켜 화합물의 막을 합성하는 반응성 이온플레이팅을 하는 경우도 많다. 따라서 이온플레이팅은 다양한 특성의 기능성 재료나 신재료의 개발에 적합하다.

(3) 스퍼터링 현상^{34~35)}

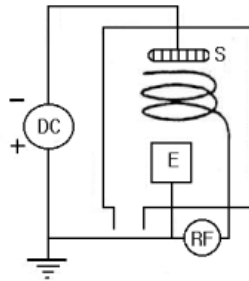
a) 글로 방전(Glow discharge)

진공용기 내에 금속제의 평행 평판 전극을 거리 d 만큼의 간격을 두고, 용기 내의 기체를 진공 펌프로 배기하여 압력 p 로 유지한다. 이 전극간의 전압을 서서히 올리면, 전압이 어떤 값을 넘어 갑자기 대전류가 흐르고, 전극간에 빛을 발하게 된다. 이때의 상태가 직류방전이 시작되는 시점이다. 즉, 이때의 전압을 방전개시전압 V_s 이라 한다.

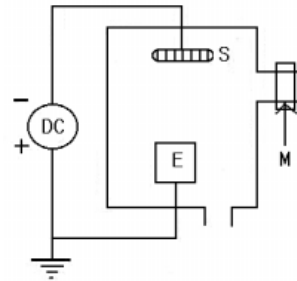
이 방전의 개시에 대하여 처음 음(-)의 전압이 인가되고 있는 전극의 표면 음극면에 전자가 1개 있다고 하면, 이 전자는 전극간의 전압에 의해 양극으로 향해 가속되고, 전자에너지가 어느 값 이상으로 기체분자와 충돌하여 기체 분자를 이온과 전자로 전리시킨다. 음극면에 나타낸 1개의 전자가 δ 만큼 양극의 방향으로 진행하여 매번 충돌전리를 일으키고, 전자의 수가 1번 충돌



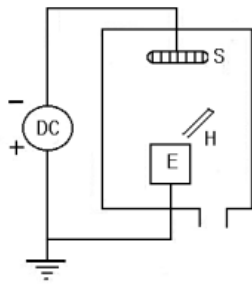
(a) DC discharge



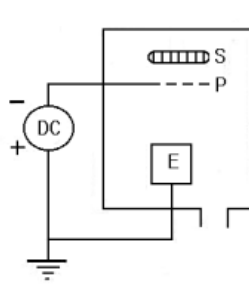
(b) RF discharge



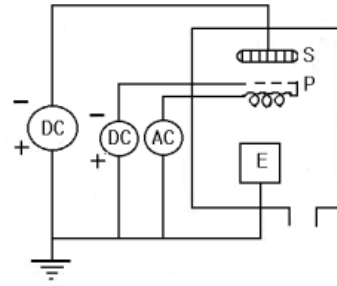
(c) Micro wave discharge



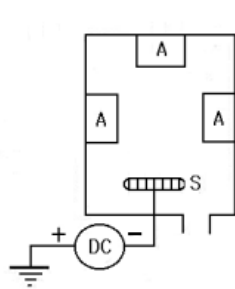
(d) Hollow Cathode discharge



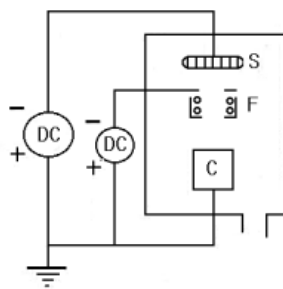
(e) Bias Probe



(f) Thermo-electron activation



(g) Multi Arc discharge



(h) Cluster Ion Beam

Fig. 2.18 Schematic equipment composition of ion plating methods

할 때마다 2배로 증가되는 모양을 나타내고 있다. 실제에는 전자의 충돌 전리 계수(전자가 전계방향에 1m 진행할 때 충돌전리를 하는 횟수) a 로하고, 음극면($x=0$)에 초기전자가 n_0 개 있다고 하면, 음극면으로 부터 거리가 x 인 곳에서 전자의 수 n 은,

$$n = n_0 e^{ax} \quad \text{-----} \quad (2-22)$$

로 지수 관계적으로 증가한다(a 작용). 즉, a 는 $\ln 2/\delta$ 로 된다.

일반적으로 전자보다도 질량이 무거운 이온은 전자에 비교하여 천천히 음극으로 향한다. 이 이온은 전압에 의해 가속되어 음극면에 충돌하고, 2차전자를 방출시킨다. 1개의 이온이 음극면에 충돌할때 방출되는 2차전자의 평균 수를 ν (2차 전자 방출 계수)로 나타낸다. ν 는 음극재료, 이온의 종류, 전계강도에 의존한다. 이 전자가 다른 이온과 충돌을 반복하여 충돌 전리 현상을 일으킨다(ν 작용). 이와 같은 상태가 되면, 외계(外界)에 의한 전자의 생성이 없어도 자연히 방전이 연속되기 때문에 이 방전 상태를 자속 방전이라고 한다. 자속 방전은 전자와 기체분자의 지수 관계적인 충돌 전리 작용과 이온이 음극면에 충돌하는 것에 의해 발생하는 2차 전자 방출에 의해 유지된다. 음극면 ($x=0$)에 초기전자가 n_0 개 있고, 양극에 도달하는 전자의 수를 n 으로 하면,

$$n = n_0 e^{ax} / [1 - \gamma(1 - e^{ax})] \quad \text{-----} \quad (2-23)$$

로 된다. 이와 같은 자속방전이 성립하기 위한 조건은 분모가 한정되어 0에 가까워 지는 것으로 $\gamma(1 - e^{ax}) = 1$ 로 된다. 이 식을 전극간 전압으로 나타낸 것이 앞에서 나타낸 V_s (스파크전압)이다. V_s 는 정수 A (ν 와 전자의 평균 자유행정에 의존한 량), B (전자의 평균 자유행정과 기체의 전리 에너지에 의존한 량)를 이용하여,

$$V_s = Bpd / \log(Apd) \quad \text{-----} \quad (2-24)$$

로 나타낸다.

방전현상의 발생이 양단 극에 일정한 고전압을 흘렸을 경우 진공도가 좋아질수록 즉, 100Torr는 적자색, 1Torr는 옅은 분홍색, 0.05Torr는 형광 분홍색, 0.01Torr는 형광색이 나타난다.

이와 같이 자속방전이 생성하고 있는 가스방전에는 플라즈마의 기초가 되는 글로우 방전(Glow discharge)이 있다.¹⁸⁾ 글로우 방전은 α 작용과 ν 작용에 의한 자속방전에서 비교적 저압력(수천 Pa 이하), 저전류(수십 mA ~ 수백 mA)의 안전한 방전이 생성된다. 저압력(수백 Pa 정도)의 글로우 방전의 외관은 음극과 양극 사이에 암부와 발광부가 존재한다. 음극부근에는 음극강하부라 불리는 영역인 아스톤 암부(Aston dark space), 음극 글로(Cathodic glow), 음극 암부(Cathodic dark space), 음극 글로우(Cathodic glow)가 생성된다. 또한, 파라데이 암부(Paraday dark space)를 거쳐, 양광주(Positive column)라 불리는 넓은 발광부가 양극부근까지 이어진다.

Fig. 2.19에 글로우 방전이 일어나고 있는 동안 두 전극사이의 위치에 따라 전위와 광발산 강도의 분포를 나타낸다. 전위는 양극부근에서 일단 상승하고, 그 후 음극에 향하여 완만하게 감소하고 더욱 음극부근에서는 급격하게 저하한다. 전계는 단위거리당 전위의 변화로 그림에 나타내는 것처럼 양광주 부분에는 약하고 균일한 전계가 존재하고, 음극부근에서는 큰 전계가 존재한다.

b) 스퍼터링

진공용기내에 도입한 아르곤, 네온 등의 불활성가스를 이온화하고, 그 이온을 타겟(target) 이라고 하는 고체시료 표면에 충돌시키면 타겟의 원자나 분자 또는 클러스터(cluster)를 중성상태로 튀어나오게 하여 기관상에 부착시키는 코팅방법을 스퍼터링 또는 스퍼터라고 한다. 이와 같은 현상은 1852년

W. R. Grove에 의해 최초로 관측된 것으로 알려져 있다.

스퍼터링은 일반적으로 높은 에너지를 가진 이온을 타겟에 충돌시킴에 의해 타겟표면에서 중성 원자가 튀어나오는 현상을 말한다. 이때 1개 이온의 충격에 의해 타겟표면에서 튀어나온 원자의 수를 스퍼터율(atoms/ion)이라고 한다. 이 스퍼터율이 크면 클수록 막의 형성속도는 크게된다. 스퍼터율은 입사이온의 에너지, 입사 이온의 종류, 입사각도, 타겟재료와 밀접한 관계가 있다.

스퍼터링 방식은 Fig. 2.20에 나타낸 것처럼 플라즈마를 직접 이용하는 방식과 플라즈마를 이온화원으로서 이온빔을 이용하는 방식으로 크게 분류할 수 있다. Fig.2.21에는 여러종류의 스퍼터링 장치구성을 보여주고 있다. 최근에는 기판온도가 저온에서 고속의 스퍼터링이 행해지는 마그네트론 방식이 많이 이용되고 있다. 즉, 이것은 전자계 중에 유도된 전자의 나선운동을 이용한 방전 현상에 의한 고밀도 플라즈마를 활용한다.

타겟으로는 대부분의 모든 재료를 사용할 수 있다. 그 종류로서는 조성이 균일한 단일 재료를 사용한 1종류의 타겟, 2종류 이상의 재료로 구성하여 합금 등을 제작하는데 사용하는 복합 타겟, 여러 개의 단일 타겟을 이용해서 다층막 또는 합금 등을 만드는데 유용한 복수 타겟 등이 있다. 이와 같이 스퍼터링에서는 금속, 무기재료에서 유기재료에 이르기까지 여러 가지 물질을 타겟으로 사용할 수 있다. 조성을 제어하며 합금막을 제작할 때 진공증착에 비하면 다루기가 간편하고 밀착성도 크다. 그러나 진공증착이나 이온플레이팅에 비하면 대체적으로 형성속도가 낮기 때문에 막을 두껍게 제작하는 것은 곤란하다.

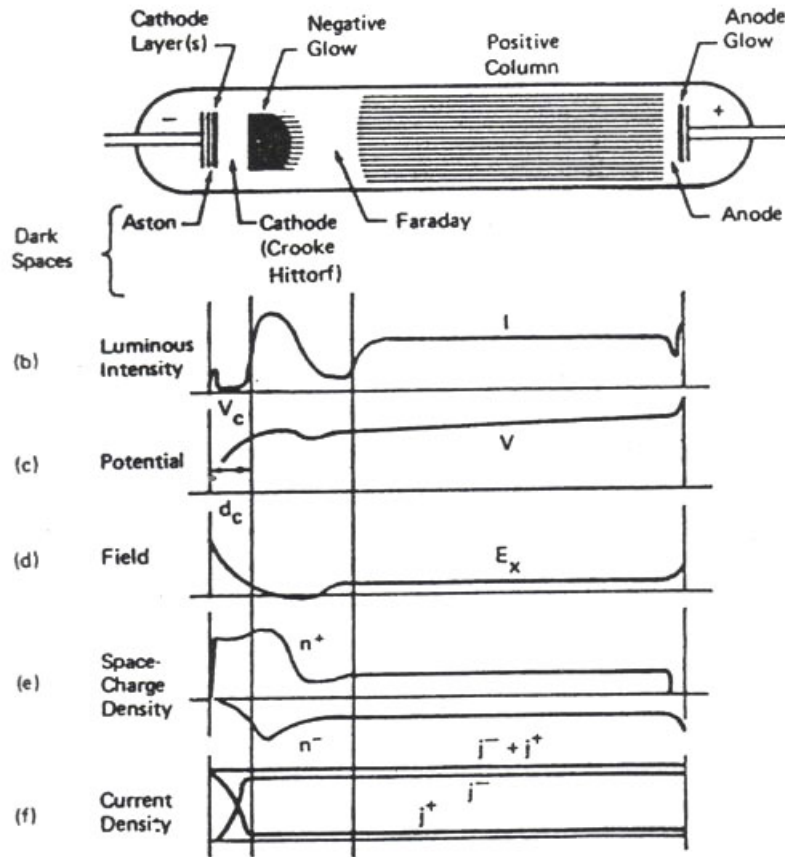


Fig. 2.19 Schematic diagram of various regions of the dc glow discharge showing the potential and optical emission intensity distribution

c) 스퍼터링의 특징

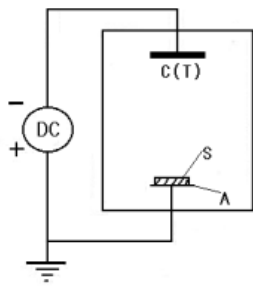
스퍼터링의 특징을 정리해 보면 다음과 같이 정리할 수 있다.

① 타겟의 크기를 챔버(chamber)가 허용하는 한 크게 할 수 있으므로 비교적 넓은 면적을 균일하게 증착할 수 있으며, 다양한 화합물을 증착할 수 있다.

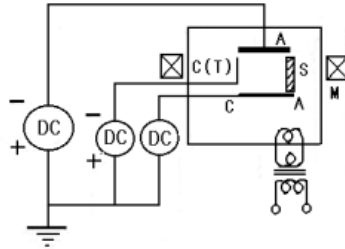
② 박막의 두께 조절이 매우 쉬우며, 연속 작업이 가능하다.



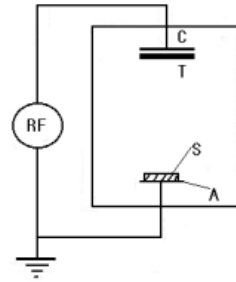
⑥ 증발원으로부터 이물질의 혼입이 없어 순도관리가 용이하고, 산화물 등



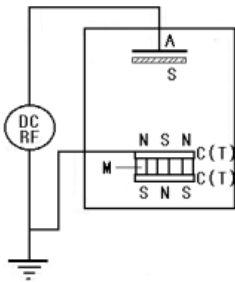
(a) DC 2 pole



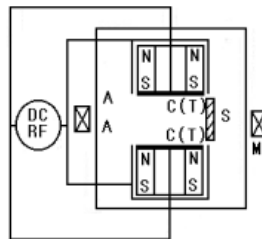
(b) DC 4 pole



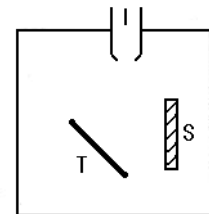
(c) RF



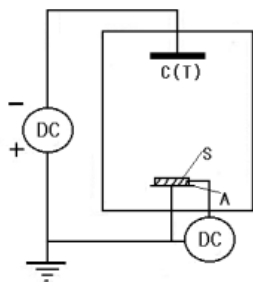
(d) Magnetron



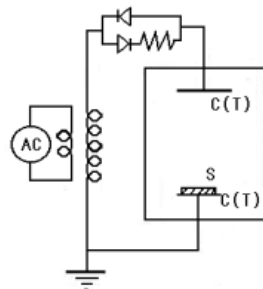
(e) Counter Target



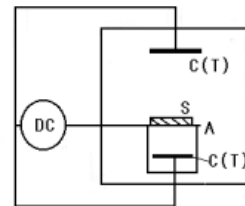
(f) Ion Beam



(g) DC Bias



(h) Unsymmetrical AC



(i) Getter

Fig. 2.21 Schematic equipment composition of sputtering methods
(C : Cathode, T : Target, A : Anode, S : Substrate)

의 절연체막도 대부분 분해하지 않고 얻을 수 있다.

⑦ 증착속도가 증발법에 비해서 매우 느리다. 순금속의 경우도 가능하지만 화합물의 경우 1,000 Å/min미만의 증착속도를 나타낸다. 이런 단점을 보완하기 위해 자장을 이용한 마그네트론 스퍼터링이 사용된다.

⑧ 타겟오염의 문제이다. 반응성 스퍼터링의 경우에 도입된 가스가 플라즈마 상태로 되어 타겟과 충돌하는 과정에서 타겟 표면과 반응하여 타겟 표면에 화합물층을 형성할 수 있다. 이렇게 되면 증착속도가 불안정하게 되며, 반응성 가스의 도입 유량에 따른 방전전압과 증착속도의 변화가 이력곡선(hysteresis loop)을 보이게 된다.

⑨ 스퍼터링에서는 플라즈마의 상태를 좌우하는 방전전압이 증착속도에 직접적으로 영향을 미치는데, 이 플라즈마의 상태를 증착공정과 독립적으로 조절할 수 없는 단점이 있다.

⑩ 고전압을 사용하므로 조업상 주의가 필요하다.

⑪ 스퍼터링에 의한 박막형성의 특징은 이온도금, 스퍼터링, 진공증착 순으로 부착강도가 높다. 또한 도금속도는 이온도금과 진공 증착은 비슷하며, 스퍼터링이 가장 낮다. 기판의 온도상승은 이온도금, 스퍼터링, 진공증착순으로 높다.

2.4 박막

2.4.1 박막의 정의

박막은 통상 두께 수 마이크로 이하의 피막을 가르킨다. 박막은 수면에 뜨는 유막과 같은 액체 박막(Thin liquid films)과 고체 박막(Thin solid films)으로 구별된다. 액체 박막은 Benjamin Franklin이 유막상의 액체 박막을 발견하였다. 고체 박막은 액체박막보다 그 역사는 짧다. 즉, 1852년에 Bunsen

과 Grove가 각각 화학반응 및 글로(glow)방전으로 형성된 고체박막을 발견하면서 그 역사는 시작된다. 고체박막은 통상 원자 혹은 분자상의 증발입자를 평면이 평활한 기판 위에 침착되는 소위 증착(deposition)이라는 원자적 과정을 거쳐 형성된다. 이 고체박막을 일반적으로는 박막이라고 부른다.

우리들의 일상생활과 박막과는 관계가 적은 것 같지만, 살펴보면 의외로 관계가 깊은 것이 많이 있다. 그 예로서, 안경과 카메라 렌즈의 반사방지막, 장식물과 완구의 표면피복 등, 일상의 소지품에 넓게 실용화되고 있다. 또한 최근에 박막은 반도체 장치를 시작으로 각종 전자 재료에 상당한 주목을 끌고 있다. 그 결과 박막 혹은 박막화 기술은 현재 전자 분야에 넓게 이용되고 있다.

더욱이 박막에는 아직 미지의 연구분야도 다수 남아 있으며 박막 혹은 박막화 기술은 이들 재료 혹은 장치의 개발과 불가분의 관계가 되었다.

2.4.2 박막의 특징

최근에 초고압, 초고온의 극한 상태와 우주공간의 무중력 상태와 같은 특별한 환경에서 새로운 재료를 합성하거나 혹은 재료를 가공하는 것에 의해 종래의 재료 기술에서는 얻어지지 않는 특별한 재료를 합성하고 그것을 전자 장치에 응용하는 시험이 왕성하게 진행되고 있다. 재료를 박막화함으로써 재료 응용면에서 기대되는 내용으로는 박막을 형성하는 과정에 있어서 벌크(bulk)와는 다른 박막 고유의 특성과 벌크 재료를 박막화하는 것에 의해 발생하는 형태효과, 전자크기효과 등이 있다. 이러한 벌크재료의 합성에 사용하는 원재료의 입자 크기는 적어도 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 이다. 일반적으로 박막은 크기가 1\AA ($1 \text{\AA} = 10^{-4} \mu\text{m}$) 정도의 원자 혹은 분자의 초미립자로부터 성장한다.

박막은 기계적특성, 초전도, 자성, 광학적 특성이 벌크와 다른 특징을 나타

낸다. 예를 들면, 박막은 $10^9 \sim 10^{10} \text{dyne/cm}^2$ 이라는 내부응력과 고밀도의 격자결함을 함유하고 있다. 이 격자결함의 밀도는 결함이 가장 작은 단결정막에서도 10^{11}dyne/cm^2 정도이다. 이와 같은 고밀도의 결함이 박막중에 고정되어 있기 때문에 박막의 저항력은 벌크의 200배에 달한다. 이 박막중의 격자결함은 박막중에서 전자의 이동도를 현저하게 감소시킨다. 또한 박막은 통상 기판상에 형성되기 시작부터 기판과 박막의 열팽창 차에 의해 열을 가할때에 큰 응력이 박막에 가해진다. 이 응력 때문에 박막에서는 전이온도가 벌크보다 상승한다.³⁶⁾

지구 재생계획으로서 재료의 박막화는 반드시 필요하다. 즉, 우리들 주변의 생활물자를 보면, 그 구성재료 특성이 그 모체의 구조재료 보다도 표면의 재료특성으로 결정되는 경우가 많다. 따라서 특성상 유해 혹은 자원이 부족한 재료가 필요한 경우는 이들 재료의 사용을 표면 피복만으로 한정하고, 모체는 무공해로 더욱 자원이 풍부한 재료를 사용한다면 원재료→가공→사용→폐기라는 제품의 라이프 싸이클에 있어서 지구상의 자원 소비가 최소로 될 것이며, 이들의 싸이클에 부수하여 발생하는 공해도 최소가 된다.

2.4.3 박막의 형성

1) 종래의 이론³⁷⁾

박막의 형성과정은 3가지 단계는 기체상태의 형성, 증발원으로부터 발생한 기체의 기판에 이동, 기판에 박막의 성장으로 나누어진다. 이러한 막 형성 초기 과정에서 기판에 도달한 원자와 이온은 기판 표면에 평균체류시간 동안 표면확산(surface diffusion) 혹은 표면이동(surface migration)을 하며 움직이고, 일부는 다시 챔버 내로 재증발 한다. 기판 표면에 머무르는 동안 원자나 이온은 다른 원자 혹은 원자집단과 충돌, 합체(coalescence)하여 막이

성장 축적된다. 박막의 초기형성과정은 다음의 3가지 기본형으로 분류된다.³⁷⁾

(1) 3차원 핵생성(도상성장) : Volmer - Weber형

형성의 초기에서 기판 상에 발생한 핵이 각각 도상(3차원)으로 성장하는 도상 구조이지만, 상호접촉, 융합해서, 결국 연속된 막으로 성장된다.(이 양식의 결정성은, 형성초기의 3차원 핵형 혹은 성장의 밀도, 방위에 크게 의존한다. 따라서, 초기형성과정을 제어하는 것이 박막의 제어에 대단히 중요하다.

(2) 단층상핵형성 : Stranski - Kratanov형

형성의 초기에 있어서 단원자층(2차원)이 생기기 때문에, 그 위에 도상구조(3차원)이 생기고, 이것이 핵형성에 의해 연속막으로 형성되어진다. (반도체표면상에 금속원자의 흡착을 시작하는 많은 계가 이양식으로 형성한다.

(3) 단층성장 : Frank-Van der Merwe형

최초에서 단원자층의 똑같은 막이 형성되어지고, 이 단층막이 한층씩 겹쳐서 형성한다.(이 성장양식에는 하층의 영향이 강하게 충돌하기 때문에 기판으로서 결정성이 양호한 것을 사용하면, 형성되는 박막의 결정성도 양호하게 되고, 대단히 실용적이게 된다. 일반적으로 PVD법에 의한 증착막 성장은 Volmer - Weber형에 해당한다. 그러나 이것들의 막성장 모델은 박막의 구조를 설명한 것이 아니고, 막형성시 초기의 형성과정을 분류한 것인데, 박막의 형성과정과 박막의 Morphology 및 결정배향성을 통일해서 설명하는 것은 불가능하다.

2) 흡착인hib이터 이론³⁸⁾

Fig. 2.22 ~ Fig. 2.24는 흡착 인히비터이론을 제시한 모델이다. Fig. 2.22는 Mg의 비흡착상태, Fig. 2.23은 Mg의 부분흡착상태, Fig. 2.24는 Mg의 전흡착상태를 나타내고 있다. 기관상에 표면에너지의 높은 면과 낮은 면이 각각 표면에 노출되어 성막초기에 발생한 결정핵이 랜덤(random)하게 나타난다. 이러한 경우에 형성되어지는 결정핵은 가지각색 형태를 취하고 있지만, 여기에서는 현상을 간단하게 설명하기 위해서 정방형으로 가정한다. Fig. 2.22는 비흡착상태(non-adsorption)로서 진공도가 높고 가스 흡착분자의 존재가 적은 경우 즉, 증착원자 이외의 흡착 인히비터가 거의 없는 상태로서 표면에너지가 높은 면은 표면에너지가 낮은 면보다도 성장이 쉽게 된다. 따라서 Fig. 2.22와 같이 결정핵이 성장함으로서 표면에너지가 낮은 면이 표면에너지가 높은 면보다도 막표면에 있어서 면적 점유율을 증대시켜 간다. 결정핵의 기관과 평행한 방향으로의 성장은 다르게 성장하고 있는 결정핵과 충돌할 때까지 성장하고, 그곳에서 그 성장은 정지한다. 일반적으로 기관과 수직한 방향의 성장은 표면에너지가 낮은 면의 면적 점유율이 크게 되고 역으로 표면에너지가 높은 면의 면적점유율이 작게 된다. 이와 같이 표면에너지가 높은 면이 핵성장하기 때문에 막 표면에서 관찰되는 결정은 표면에너지가 낮은 면이 상대적으로 많이 된다. 결국 표면에너지가 낮은 면이 높은 배향성을 나타내는 박막이 된다. 이 때 박막의 단면 Morphology를 고려해 보면 증착원자가 기관 표면에 수직방향으로 입사 증착하기 때문에 성장한 결정형태는 주상정으로 되는 경향이 강하다. Fig. 2.22에서 흡착 인히비터가 거의 없고 원자이동이 가능한 경우에는, 표면에너지가 높은 면은 물론 낮은 면도 그 면에 증착원자 및 입자를 충분히 받아들여 한쪽 방향 성장이 기관에 수직한 방향으로 일어나고, 결정형도 뚜렷하고 확실한 주상정이 된다.

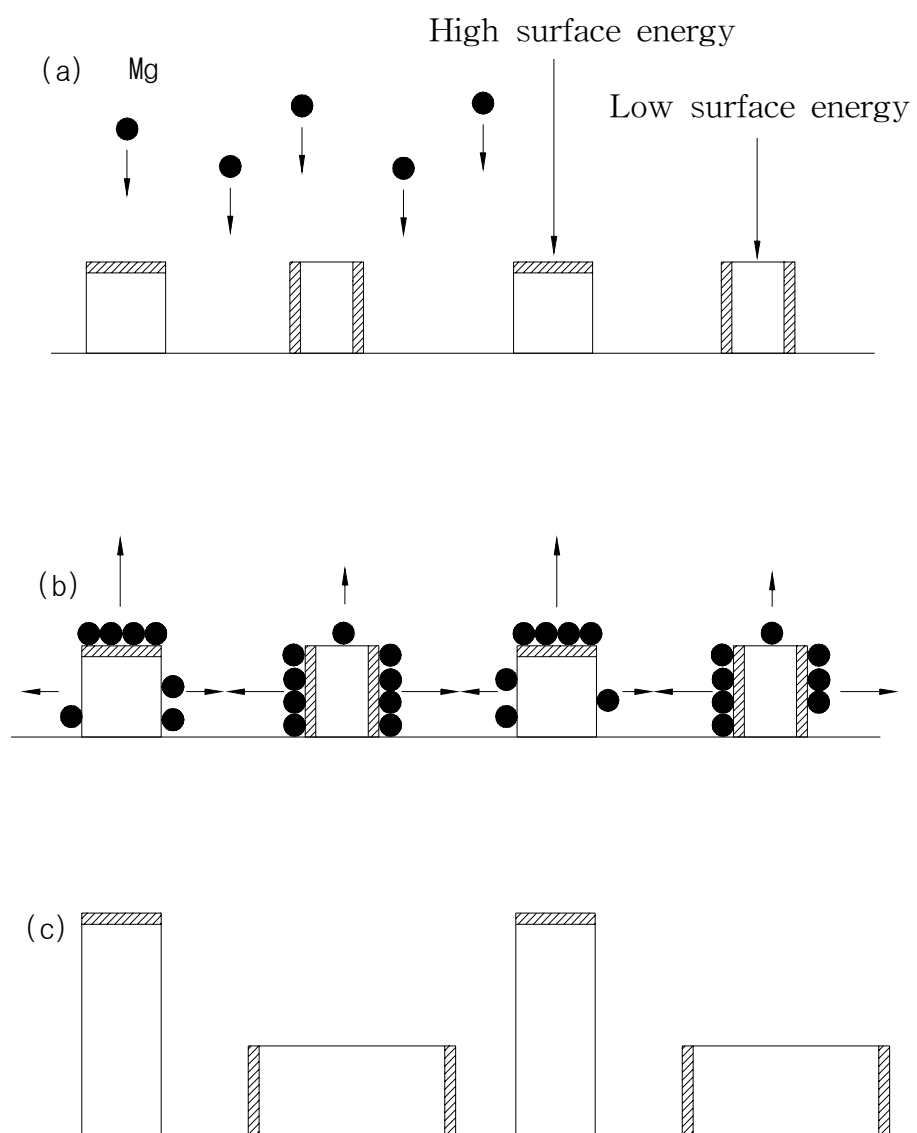


Fig. 2.22 Model of crystal growth of magnesium film under non-adsorption

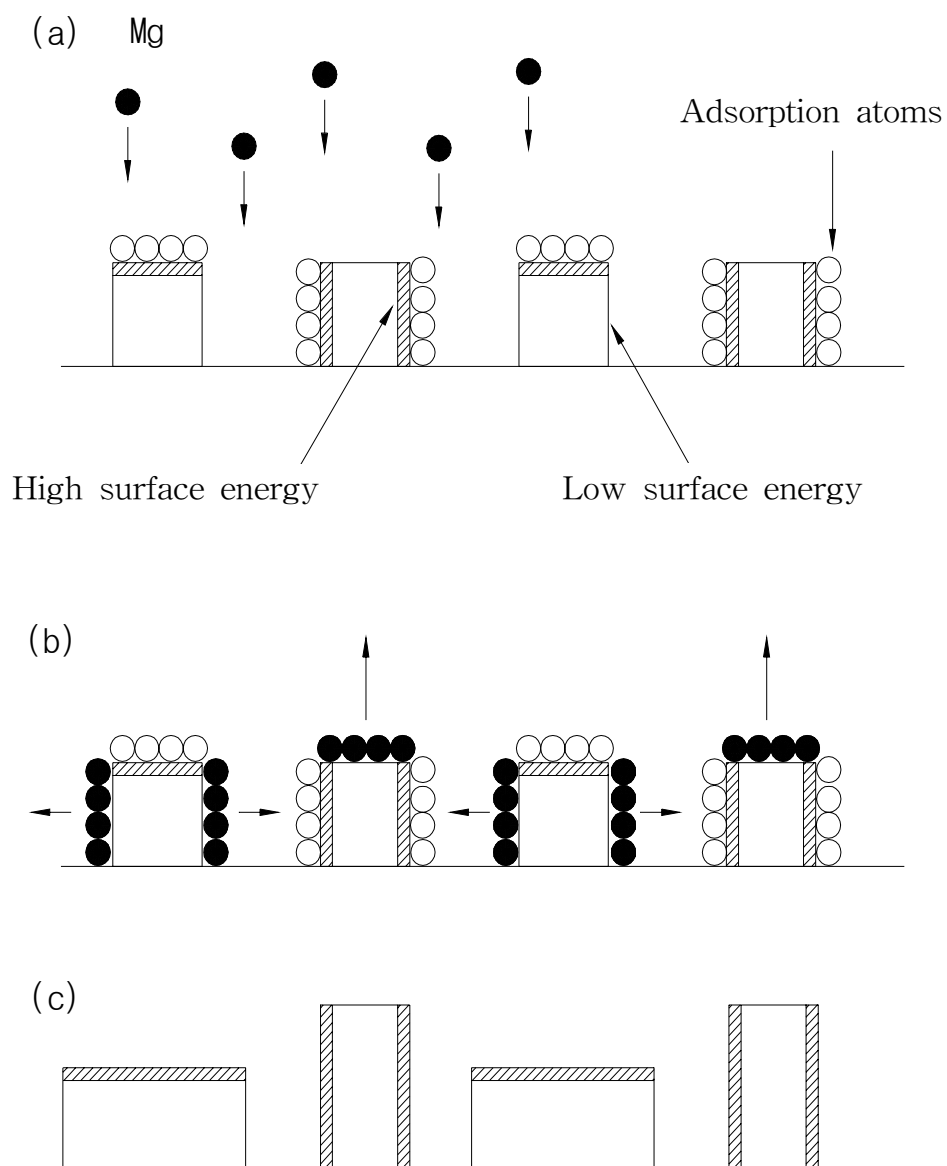


Fig. 2.23 Model of crystal growth of magnesium film under the partial adsorption

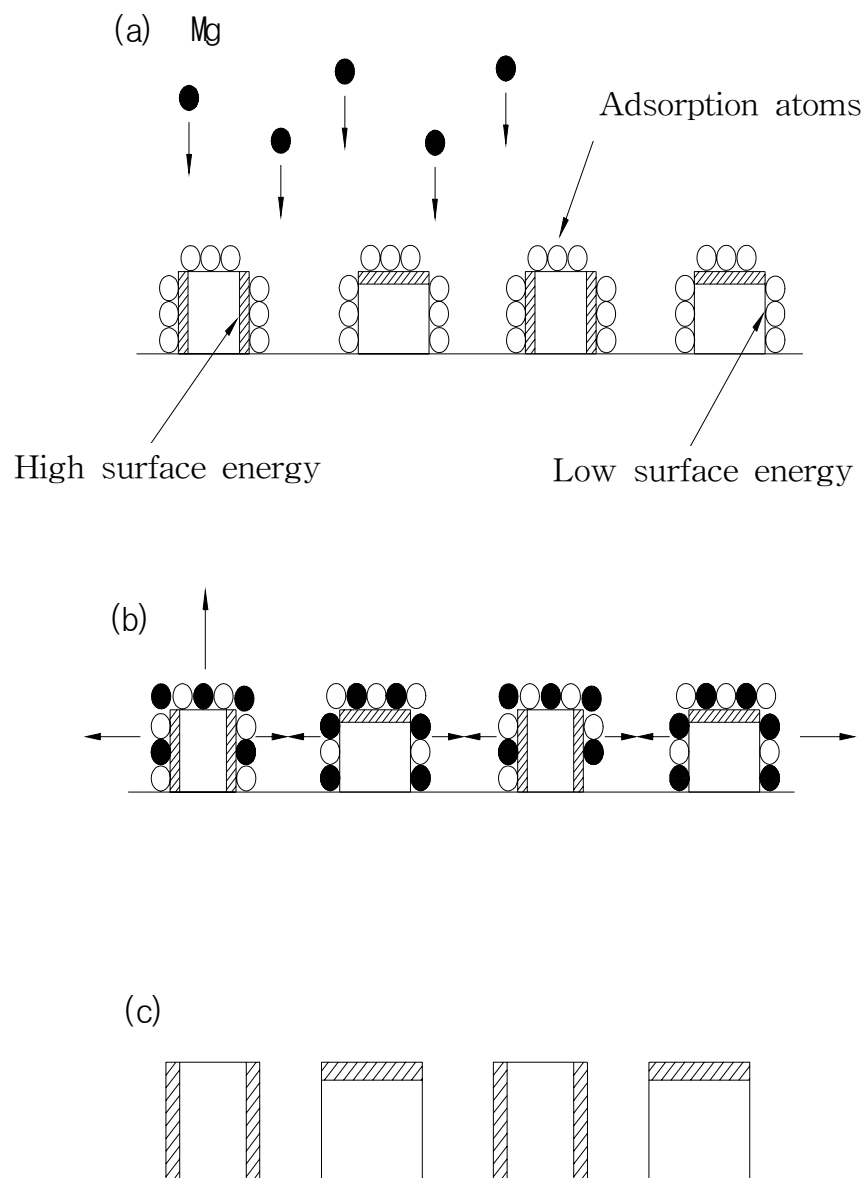


Fig. 2.24 Model of crystal growth of magnesium film under the total adsorption

주상정끼리 합병하여 좀더 직경이 큰 주상정으로 되기도 한다.

Fig. 2.23은 부분 흡착상태(partial-adsorption)로서 잔류가스의 존재와 진공도 조절을 위해 분위기 가스를 도입하고 핵성장 표면에 흡착 인히비터의 영향이 나타난 경우, 먼저 진술한 것과 같이 흡착 인히비터는 표면에너지가 높은 결정면에 우선적으로 흡착된다. 따라서 증착물질이 표면에너지가 낮은 면에 우선적으로 흡착하여 그 면의 핵성장이 이루어지게 된다.

이러한 예는 다음과 같다. 단결정의 구리(FCC)표면에서 아르곤 원자의 (111)면에 있는 흡착혼입 확률은 0.14이고, 그것에 대해서 (100)면에 있어서 흡착혼입 확률은 0.22이다. 표면에너지의 높고 낮음은 $\gamma(111) < \gamma(100)$ 이기 때문에 표면에너지가 높은 쪽이 Ar원자를 흡착혼입하기 쉽다는 것을 이 연구에서 알 수 있다. 이 흡착 인히비터의 존재에 의해 표면에너지가 높은 면의 성장속도는 표면에너지가 낮은 면의 성장속도보다 상대적으로 작게 되는 현상이 일어남을 알 수 있다. 따라서 막표면에 있는 표면에너지가 높은 면의 면적점유율은 표면에너지가 낮은 면의 면적점유율보다 상대적으로 크게 되고, 표면에너지가 높은 면의 배향성이 높게 된다. 또한 이와 같이 흡착 인히비터가 존재하는 경우 앞의 Fig. 2.22와 비교하여 결정핵의 발생수가 많게 된다. 이것은 기판표면에 흡착물이 존재하여 결정핵 형성시 표면에너지의 차이가 감소하기 때문에, 결정핵의 생성 자유에너지가 작게 되고, 불균일 핵생성이 일어나기 쉽게 되기 때문이다. 이와 같이 단위면적당 핵생성 밀도가 크게되는 것에 의해 박막의 단면 Morphology도 흡착 인히비터가 없는 경우에 비해서 주상정의 폭이 작게 되고, 수지상의 양상을 보이게 된다. 또한 Fig. 2.23에서처럼 흡착 인히비터가 많기 때문에 결정은 수직으로 성장될 수 없고, 표면에너지가 높은 면을 중심으로 그 면에 새로운 핵발생을 일으키는 핵성장을 시작한다. 이 과정의 반복에 의해 입상정이 되는 경우도 있다. 또

한 이들의 결과는 수증기 가스압에 의한 진공증착 알루미늄 박막의 결정배향성과 Morphology의 관계를 조사한 결과와 잘 일치되고 있다. Fig. 2.24는 전흡착상태(total-adsorption)로서 흡착 인히비터의 양이 더욱 증가하고, 불균일 핵생성에 의해 핵생성 밀도가 더욱 증가한 경우이다. 이것은 표면에너지의 이방성에 관계없이 흡착 인히비터량이 각 결정면에 있어서 증대되고, 결정면의 성장이 전부 제어된다. Fig. 2.22 및 Fig. 2.23은 결정핵의 성장이 흡착 인히비터를 흡착 혼입되면서 성장한다. Fig. 2.24는 핵성장하는 에너지보다 핵발생하는 에너지가 크기 때문에 핵성장은 어렵고 핵 발생이 활발히 진행되어 미립자가 겹쳐진 상태로 된다. 따라서 단면 Morphology는 미립결정 또는 아몰포스적인 미결정이 되고, X선 회절 피크는 예리하지 않고 부드럽게 된다.

이상 예시한 바와 같이 박막의 성장과정은 열에너지에 의한 원자 이동도와 흡착 인히비터의 영향을 고려하여 결정배향성과 Morphology의 변화를 통일적으로 평가할 수 있다.

3) PVD법에 의한 박막의 결정배향성, Morphology의 평가법

PVD법에 의해 제작한 박막의 결정배향성 및 Morphology를 통일적으로 이해하기 위해서는 기판표면상에 핵발생을 일으킨 결정이 어떻게 해서 성장하는가를 살펴보아야 한다. 핵형성의 경우에 있어서는 열역학적으로 불안정한 증기 상태에서 기판표면에 안전한 핵형성이 어떤 방법으로 되고, 또한 어떠한 빈도로 발생할 것인가 하는 것이다. 또한 핵성장의 경우에 있어서는 핵결정이 진공도와 증착속도 등의 외적인자를 받아 어떠한 과정을 지나 어느 정도의 성장속도를 갖을 것인가 하는 것이다. 더구나 이들 핵형성과 핵발생의 메카니즘(mechanism)에 의해서 최종적으로 어떠한 형태의 박막으로 되는가

를 생각할 필요가 있다. 또한 결정의 형을 의논할 때에는, 결정과 환경의 상이 평형상태에 있는 경우와 비평형상에 있는 경우를 구별할 필요가 있다. 평형계는 결정의 체적, 밀도가 일정 조건하에서 결정의 전 표면에너지를 최소가 되게하는 형태가 된다. 이 때의 형태는 액적이 표면적을 최소로 하는 것처럼 구형이 되는 것과 같다. 단, 결정의 경우 표면에너지가 낮은 조밀면에 둘러싸인 다면체가 된다.

보통, 본 실험과 같은 PVD법에 의한 박막 형성의 경우는 저온, 과포화 상태의 기상으로 날아온 입자에 의해 비평형 상태의 결정이 성장하게 된다. 이와 같은 성장과정에서 형성되는 박막의 형태는 제작조건에 의해 크게 변한다.

성장막의 Morphology변화는 주로 기판온도를 파라메타로 해서 증착원자의 열에너지에 의한 원자 이동도에 의해 설명될 수 있다. 그러나, 이것만으로는 설명되지 않는 것이 많아서 잔유가스의 영향도 고려해야 한다. 일반적으로 PVD법으로 박막을 형성하는 경우 진공중에서 성막하는 것이 필수적이지만, 그 경우에도 진공조내에는 잔유가스(O, H₂O, N₂, CO₂ 등)가 남아있다. 이와 같이 잔유가스의 영향을 완전히 무시하는 것은 바람직하지 못하다. 진공조내에 있어서 기판표면에 있는 잔유가스의 충돌빈도는 대략 $4 \times 10^{20}(\text{개}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Torr})$ 이다. PVD법의 경우 일반적으로 증착속도는 $5 \sim 10 \times 10^{15}(\text{개}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$ 가 되기 때문에, 증착시의 진공도를 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 로 하면 기판에 충돌하는 불순물 원자량은 증착 원자량과 비슷하게 된다. 특히 본 연구에서 사용한 이온 플레이팅법에는 성막시 아르곤가스 및 질소가스를 도입하기 때문에 기판에는 증착물질의 원자와 이온 이외에 아르곤가스 및 질소가스 원자와 이온도 많이 도달하게 된다. 따라서, 증착물질 이외의 가스입자가 증착막에 주는 영향이 크다는 것을 알 수 있다. 더구나 활성화 증착법의 경우, 충분히 활성

화되지 못한 증착입자도 결정핵에 흡착하여 결정성장을 방해하는 불순물 입자인 흡착 인히비터로 작용하는 것으로 생각된다. 따라서, 박막의 Morphology와 결정배향성을 설명하는 경우, 증착원자와 이온의 열에너지에 의한 원자 이동도만으로 되지않고, 흡착 인히비션을 고려할 필요가 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 결정의 성장속도를 지배하는 것은 기상에서 결정표면의 원자와 분자의 보급과정 외에, 환경상과 결정의 계면에서 원자와 분자가 결정상으로 구성되어가는 과정, 즉, 계면성장 운동에너지가 있다. 특히 이 계면성장 운동에너지를 변화시킨 것이다.

일반적으로, 박막의 결정배향성을 논의하는 경우 문제가 되는 것이 기판 자신의 결정방위에 영향을 미치는 에피택시얼(Epitaxial) 성장이다. 이것은 박막의 결정배향성이 기판의 결정방위 그대로 성장하기 때문에 단결정기판을 이용한 때에 일어나기 쉽다. 더구나 이 경우 흡착 인히비터 등의 막성장에 영향을 미치는 것이 존재해서는 안되며, 또한 증착속도도 작아야 한다. 그러나 본 연구와 같이 기판이 다결정의 경우 박막의 결정배향성은 기판의 영향보다도 오히려 성막조건에 의해서 결정된다. PVD법에 의한 박막의 결정성장은 기판표면에 있는 초기 핵형성(핵발생)에서 시작한다. 기판이 다결정체인 경우에는 기판표면에 발생한 결정의 방위는 다양해진다. 따라서 박막의 결정배향성과 Morphology는 이들의 결정핵이 어떤 모양으로 성장하는가에 따라 달라진다. 또한 이와 같이 핵성장을 일으키는 조건으로서 증착원자가 기판표면에서 확산할 수 있고, 과포화도가 비교적 낮을 필요가 있다. 즉, 기판온도가 낮아 확산이 불가능한 경우 또는 증착속도가 너무 커서 과포화 정도가 너무 높은 경우에는 증착원자와 입자는 기판표면에서 결정으로 성장이 되지 않으며, 미결정과 아몰포스가 되기 쉽기 때문이다. 또한 성막표면에 있어 증착원자가 확산하기 어려운 상황(원자이동도가 작은 경우)에서는 결정면에 의

한 성장속도의 차이가 작아진다. 이 때문에 박막은 특정한 면이 강한 배향이 되지않고 다결정과 미결정이 되기 쉽다.

성장표면에 있어서 날아온 흡착원자 또는 입자가 확산가능한 것과 같은 조건하에서 결정핵의 성장은 각 결정면의 표면에너지의 이방성에 의해 결정면의 성장속도가 달라진다. 표면에너지가 높은 결정면은 불안정한 결정면에서 단위면적에서 원자 하나당 잘리는 입자수가 많기 때문에 원자를 흡착하는 능력이 큰 것이라고 생각된다. 따라서 진공도가 높은 흡착원자 이외의 흡착 억제물이 적은 경우 일반적으로 표면에너지가 높은 면의 성장속도가 커지고, 표면에너지가 낮은 면의 성장속도가 상대적으로 작아진다. 그러나 진공도가 나쁜 경우에는 표면에너지가 높은 면일수록 흡착 억제물의 흡착이 쉽게 되며, 그 면의 성장을 방해하게 된다. 이와 같은 결정면에 있는 결정성장속도의 이방성을 Mg의 육방조밀구조(HCP)에서 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면을 대표로 해서 설명하면 다음과 같다. 기상에서 증착원자 및 입자가 도착한 경우는 표면에너지가 높은 (002)면은 표면에너지가 낮은 (101)면보다도 흡착친화력이 강하고, 흡착량도 상대적으로 많다. Fig. 2.22에 나타난 것과 같이 표면에너지가 높은 (002)면이 표면에너지가 낮은 (101)면보다 큰 성장속도를 가지고 성장하면 성장속도가 작은 인접한 표면에너지가 낮은 (101)면의 면적이 커지고 이 면이 배향하여 간다. 결국, 성장속도가 크고 표면에너지가 높은 면은 최종적으로 배향을 잃게 되고, 성장속도가 작고 표면에너지가 낮은 면이 배향한다.

다음에 본 연구에서 수행한 것과 같은 핵성장 과정에서 가스흡착원자(흡착 억제물)의 영향을 알아보면 다음과 같다. 표면에너지가 높은 면은 앞에 서술한 대로 원자 및 입자를 흡착하기 쉽다. 따라서 성막시 흡착 억제물이 많아지면 표면에너지가 높은 면이 낮은 면보다도 우선적으로 가스입자가 흡

착한다. 또한 이것도 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면에 대해 생각해볼 때, 표면에너지가 높은 (002)면은 흡착 인히비터에 비해 증착원자 및 입자를 흡착하기 어렵게 된다. 그래서 (101)면에서의 흡착 인히비터의 영향은 표면에너지가 낮기 때문에 (002)면보다도 작게 되고, 결정면의 성장속도는 (002)면 보다도 크게 된다. 따라서 표면에너지가 높은 (002)면이 배향하고, 표면에너지가 낮은 (101)면은 배향하기 어렵게 된다. 이것을 부분 흡착상태라고 말한다.

또한 흡착 인히비터가 결정표면에 과잉의 흡착 인히비터가 존재한 경우는 표면에너지가 높은 (002)면과 표면에너지가 낮은 (101)면에 모두 흡착 인히비터가 존재한다. 즉, 어떤 결정면의 성장도 흡착 인히비터에 의해 높은 과포화 상태가 되고, 핵성장보다 핵생성이 활발해 지기 때문에 결정은 조밀하고 치밀하게 된다.

제 3 장 실험방법

3.1 실험장치^{39~41)}

본 실험에서는 Mg 박막을 제작하기 위해 진공증착법 및 열전자 활성화형 Ion plating(Thermo-electron activated ion plating)법이라는 두 종류의 PVD 법을 사용하였다. 진공증착법은 PVD법 중에서 가장 단순한 증착법으로 진공 중에서 증발시킨 원자 또는 분자상의 금속입자가 상부에 놓여진 기판에 박막을 형성시키는 증착법이다. 그리고 열전자 활성화형 Ion plating법은 진공증착법과는 달리 플라즈마를 이용한 증착방법으로 구체적인 설명은 다음과 같다. Fig. 3.1과 Fig. 3.2에는 본 실험에서 사용한 열전자 활성화형 Ion plating 장치의 개요도 및 실물도를 각각 나타내고 있는데, 개요도 및 실물도에서 보이는 바와 같이 이 장치는 크게 진공형성장치, 증발원, 이온화원, 기판홀더 등으로 구성되어 있다. 우선, 이 장치의 진공형성은 진공 chamber ($\varnothing 270 \times L 240 \times t 20 \text{ mm}$) 내를 rotary pump를 이용하여 $\sim 10^{-3}$ Torr까지 배기시킨 후, 충분히 예열시킨 oil diffusion pump를 이용하여 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ Torr의 진공을 조성할 수 있게 되어있고, 진공형성 시 진공계측은 convectron gauge ($\sim 10^{-3} \text{ Torr}$)와 ion gauge($10^{-4} \sim 10^{-6}$ Torr)로 계측하도록 설계되어 있다. 증발장치로는 Ta 필라멘트에 의한 전기저항 가열방식을 사용하고 있고, 가열전원은 0 ~ 300V의 전압을 공급할 수 있도록 설계되어 있다. 또한, 증발된 금속의 이온화율을 높이기 위해 crucible 상부로부터 약 4cm 위치에 원형의 이온화 필라멘트를 설치했다. 이 이온화 필라멘트에 흐르는 전류에 의해 필라멘트로부터 열전자가 방출되고, 방출된 열전자는 이온화 필라멘트와 도가니 사이에 인가된 부(-)의 전압에 의해 도가니 방향으로 가속된다. 이때 열전자가 도가니 쪽으로 가속하는 전압을 이온화 전압이라고 하고, 이 열전자



Fig. 3.1 Potograph of thermo-electron activated ion plating apparatus.

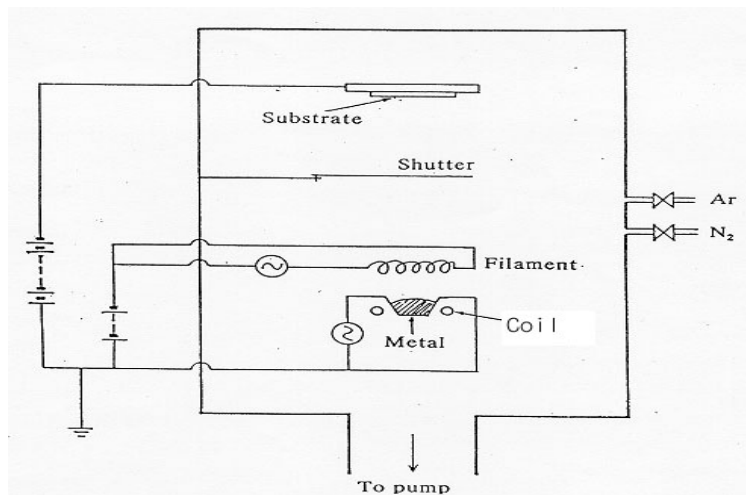
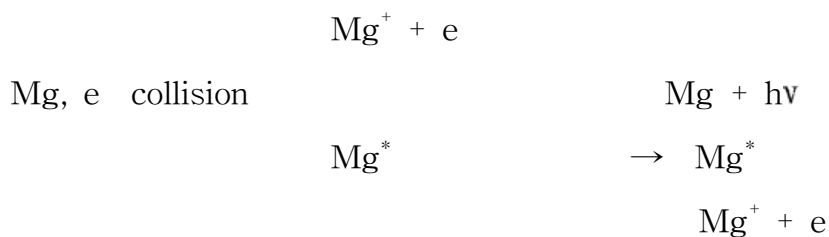


Fig. 3.2 Schematic diagram of thermo-electron activated ion plating apparatus.

의 흐름에 의해서 이온화 필라멘트와 도가니 사이에 흐르는 전류를 이온화 전류라고 한다. 이 이온화 전류에 의해서 증발금속의 이온화가 활성화된다 (Thermo-electron activation). 이온화 필라멘트는 0.8mm Ta Wire를 사용하였고, 본 실험에서 가한 이온화 전압은 -150V, 이온화 전류는 20A이다. 이와 같이 가속된 열전자와 증착원에서 증발된 증착원자 및 입자 또는 분위기 가스입자가 충돌에 의해 원자 및 입자의 일부가 높은 에너지 상태로 되어 이온화 또는 활성화된 상태로 된다. 즉, 필라멘트로부터 방출되어진 열전자와 중성 금속원자가 비탄성적으로 충돌하게 되고, 열전자와 중성 금속원자 내의 전자가 상호작용하여 금속원자 내의 전자는 전리전압 이상의 에너지를 얻게 되어 일부는 발광에 의해 방사천이에 의해 기저상태로 되돌아가고, 일부는 에너지를 금속원자 내에 축적하여 이온화 또는 활성화상태로 된다^{23), 28), 30)}. 이것을 식으로 표시하면 다음과 같다.



h : Planck's constant, ν : Vibration number, $*$: Excitation symbol

또한, 이 이온화는 금속원자에 한정되지 않고 도입가스에 대하여도 같은 양상으로 일어난다. 이것들의 금속원자 및 가스원자에 대하여 이온화에 필요한 에너지를 Table 3.1에 나타낸다. 이 충돌반응에 의해 이온화 필라멘트와 증발원과의 사이에 glow 방전에 의한 저온 플라즈마가 발생한다. 그리고 이

Table 3.1 Ionization energy of several elements.

Element	$M \rightarrow M^+$	$M^+ \rightarrow M^{2+}$
	Ionization energy (eV)	
Mg	7.64	15.03
Ar	15.68	27.64
N	14.51	29.41
N ₂	15.8	
O ₂	12.5	
H ₂ O	13.0	

온화 혹은 활성화된 금속이온 및 원자는 중성입자와 함께 기판에 인가된 부(-)의 전압으로 인가된 기판에 도달하여 박막을 형성한다. 기판에 인가된 부(-)의 전압을 bias 전압이라고 하며, 본 실험에서 bias 전압을 안가하기 위해 이용된 전원공급장치는 0~1kV까지 전압을 공급할 수 있다.

3.2 시편준비

본 실험에서 Mg 박막을 제작하기 위해 사용한 증발금속은 순도 99.99%의 증발용 마그네슘을 사용하였고, 기판은 die casting용 Mg 합금 AZ91D 및 AZ31을 이용하였다. Table 3.2에 증발금속과 기판으로 이용된 증발용 Mg 및 AZ91D의 화학조성을 나타내었다. 각각의 증착용 시험편은 표면연마를 #400, #600, #800, #1200번의 내수연마지를 이용하여 순차적으로 연마하고, aluminium powder에 의해 경면연마 하였다. 그리고 이 경면연마한 시험편들은 진공용기에 장착하기 전에 시편의 표면에 흡착한 유분 및 이물질의 제거

Table 3.2 Chemical compositions of evaporation metal and

substrate specimen

(A) Evaporation metal : 99.99% Mg (form : chunk, size : 2~5mm,
type : MGM-44019A)

Element	Mn	Al	Fe	Si	Ca	Cu	Na	Mg
PPM	<20	<10	<5	<5	<5	<5	<5	Balance

(B) Substrate specimen : AZ91(Mg alloy for die casting)

Element	Al	Mn	Zn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
mass %	8.3-9.7	>0.15	0.35-1.0	<0.10	<0.030	<0.002	<0.005	Balance

를 하기위해 아세톤으로 20분간 초음파세척을 행하고, 건조기로 습기제거 후
실험용기내에 Setting하였다.

3.3 박막의 제작

3.2절과 같이 준비된 시험편을 실험용기 내에 setting하고, 99.99%의 Mg를 Al_2O_3 crucible에 채운 후, 진공용기를 밀폐하고 진공형성을 위해 pumping을 시작하였다. 진공의 형성은 $\sim \times 10^{-3}$ Torr까지 우선 rotary pump를 이용하여 배기하고, 충분히 예열된 oil diffusion pump를 이용하여 $\sim \times 10^{-6}$ Torr 까지 용기 내를 충분히 배기하였다. 이때 Ar 가스를 약 1Pa까지 도입시키고, 기판과 증발원 사이에 -500V의 Bias전압, -150V의 이온화 가속전압, 20A의

이온화 필라멘트 전류를 인가함으로써 Ion bombardment cleaning을 20분간 실시하였다. 그리고 기판 및 증발금속의 Ion bombardment cleaning이 끝난 후에는 다시 진공용기를 $\sim \times 10^{-6}$ Torr까지 충분히 배기시킨 후, 설정한 Bias 전압 및 진공도 조건을 변화시켜가며 Mg 박막을 제작하였다. 여기에서 전 조건 증착시 증발원 가열 전압은 -100V, 이온화 가속전압은 150V, 이온화 필라멘트 전류는 20A로 일정하게 했으며, Table 3.3에 Mg 박막의 제작 조건을 나타내었다.

3.4 Mg 박막의 특성 분석 및 평가

3.4.1 Mg 박막의 Morphology 관찰

1) 표면 및 단면의 Morphology 관찰

본 실험에서 제작한 Mg 박막의 표면 및 단면의 Morphology 관찰은 Fig. 3.3에 나타난 바와 같이 주사형 전자현미경(SEM, Scanning electron microscope, model : JEOL JSM-804A)을 사용하였다. 코팅된 Mg 박막의 단면 시험편은 기판을 액체질소에 약 5분 이상 침지시킨 후, 취성과괴시켜 제작하였고, 표면 및 단면 시험편의 전도성을 양호하게 하기 위해 플라즈마 진공 스퍼터링 금(Au)을 한 후 조직관찰을 하였다. 이때 각각의 시험편 등에 대한 가속전압은 표면촬영의 경우에는 20kV, 단면의 경우에는 15kV를 주사하여 여러 가지 배율로 확대하며 조직관찰을 하였다.

2) 전기화학적 분극실험 전·후 의 Morphology 관찰

본 실험에서 제작한 Mg 박막에 대하여 전기화학적 분극실험전·후 시험편의 Morphology 조직의 분석은 Fig. 3.4에 나타난 바와 같이 광학현미경(OM, Optical microscopy, model : Nikon EPIPHOT-300)을 사용하였다. 그

리고, 전기화학적 분극실험 후의 표면 Morphology 관찰을 위해서 시험편을 초순수로 부식표면에 생성된 염분만을 제거한 후, 건조기로 건조하여 광학현미경 촬영을 하였다. 이때 촬영 배율은 부식된 표면을 전체적으로 관찰할 수 있는 $\times 100$ 배로 하였다.

3.4.2 Mg 박막의 결정구조 분석

본 실험에서 제작한 박막의 결정구조를 해석하고, 결정배향성을 측정하기 위해서 X선 회절장치를 이용하였다. X선 회절장치로는 Fig. 3.5에 나타난 바와 같이 Rigaku Co.의 D/Max-2000를 사용하였고, 회절에 사용된 X선은 $\text{Cu K}\alpha$ 로 측정하였으며, x-ray tube의 전압과 전류는 각각 40kV와 30mA로 setting 하였다. 또한 필터는 K- β 를 이용하였고, 주사속도는 0.02deg./min, 2θ 값의 범위는 20° 에서 80° 로 측정하였다. 제작된 시험편들의 x-ray 회절 경향의 변화는 증착조건 파라메타인 기판온도, 증착속도 등을 거의 일정하게 하고 분위기 가스압의 영향과 바이어스 전압에 따른 영향에 대하여 표면에너지의 대소(大小)에 따라 비교하였다. 또한, 증착되는 각각의 이온 및 입자들이 증착조건에 따라 모든 입사에너지의 변화에 의한 증착물질의 재스퍼터(resputter) 혹은 재증발(revaporation)되는 양적인 문제에 대하여 고찰하였다.

3.4.3 박막의 내식 특성 평가

1) 전기화학적 분극실험

여러 가지 조건에 따라 제작된 Mg 박막 시험편 등은 전기화학적 가속부식시험방법의 하나인 분극특성평가를 하였다. 전기화학적 분극실험은 Ar 가

Table 3.3 Deposition conditions of Mg thin films.

Condition Substrate	Bias V. (V)	Vacuum (Ar Torr)	Deposition Time(min)
AZ91D (AZ31)	0	5×10^{-1}	20
		5×10^{-2}	
		5×10^{-4}	
	-100	5×10^{-1}	
		5×10^{-2}	
		5×10^{-4}	
	-200	5×10^{-1}	
		5×10^{-2}	
		5×10^{-4}	



Fig. 3.3 Photograph of scanning electron microscope apparatus



Fig. 3.4 Photograph of optical microscopy apparatus

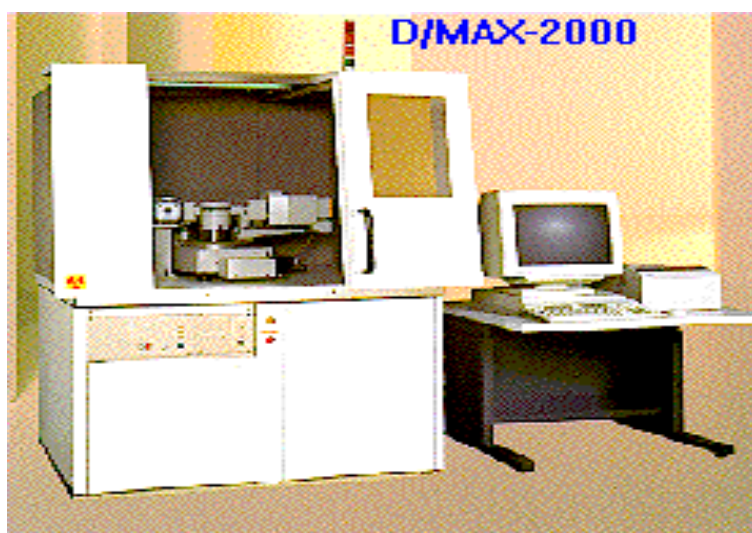


Fig. 3.5 Photograph of x-ray diffraction apparatus

스에 의해 탈기한 3% NaCl 수용액 중 양극분극을 실시하였으며, 분극측정용 Potentio-stat는 미국 Gamry instrument사의 CMS 100 종합 부식시험시스템을 사용하였다. Fig. 3.6와 Fig. 3.7은 각각 본 실험에 사용한 분극장치의 개요도와 실험도를 보이고 있다. 분극전지(Polarization cell)는 Fig. 3.6에 보이는 것과 같이 시험편인 작동전극(working electrode)과 백금 대전극(counter electrode)이 서로 양극과 음극이 되고 은/염화은 기준전극(silver/silver chloride reference electrode, SSCE)이 연결되는 3전극계로 구성하였다. 이때의 주사속도(scan rate)는 5.0mV/sec로 측정하였고, 전압은 0V에서 2V까지 측정하였다. 분극용 시험편은 $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$ 를 노출시키고, 그 외의 부분은 수지로 절연하였다.

2) 자연침지 실험

본 실험에서 제작한 Mg 박막의 내식특성을 평가하기 위하여 장기 또는 단기간 침지시켜 침지시간에 따른 자연(부식)전위(E_{cor})의 변화거동을 측정하였다. 먼저 장기시험은 비커에 시험편을 고정하고 매일 부식전위를 측정하였고, 단기시험은 침지초기 15분간 실시간으로 자연부식전위의 변화거동을 측정하였다. 단기시험은 전기화학적 분극실험과 병행해서 자연부식전위를 측정하였으며, 측정은 0.5sec 간격으로 측정하였다. 자연침지 시험은 상온에서 실시하였고, 시험액은 3% NaCl 수용액에서 실험하였다. 또한 측정한 기준전극으로는 은/염화은 전극을 사용하였고, 시험편은 전기화학적 분극시험편과 동일하게 $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$ 를 노출시키고, 그 외의 부분은 수지로 절연하였다.

3.4.4 박막의 경도 특성평가

각각의 Mg 박막에 대한 경도를 측정하기 위해 Fig. 3.8에 나타낸 바와 같

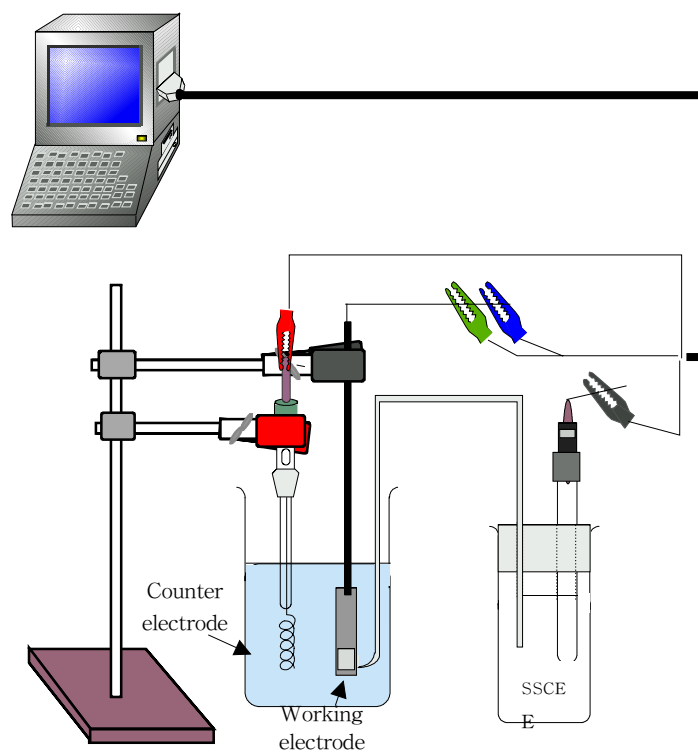


Fig. 3.6 Schematic diagram of potentiostat apparatus



Fig. 3.7 Photograph of potentiostat apparatus

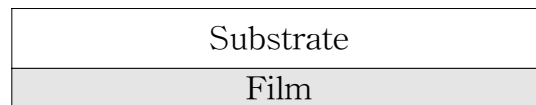


Fig. 3.8 Photograph of hardness measuring apparatus

이 knoop 경도기를 사용하였다. 경도는 다이아몬드 피라미드(diamond pyramid)형 압자를 사용하여 하중을 가하고, 이때 얻어지는 압흔의 긴 방향의 대각선의 길이를 측정하여 압흔의 투사 면적당의 압력으로 경도를 측정하였다. 하중은 Mg 박막의 경도측정을 위한 실험이기 때문에 모재의 영향을 받지 않는 최소하중 5g을 가하여 측정하였다. 또한 경도측정은 각각의 Mg 박막에 대하여 4회 이상 측정하여 평균하였다.

제 4장 실험 결과 및 고찰

일반적으로 열전자 활성화형 Ion plating법을 포함한 PVD법의 박막형성과정은 다음과 같이 3단계로 구분하여 생각할 수 있다.



STEP 3 - Film growth on substrate

|

STEP 2 - Transport from source to substrate

|

STEP 1 - Creation of deposition species

Source of film material

이와 같은 과정으로 형성된 박막의 특성은 증착물질의 고유성분은 물론, 제작조건에 따라 변화하는 박막의 결정학적 구조(Crystal orientation) 혹은 기하학적 형태(Morphology)의 영향을 받는다. 그러므로 박막을 평가하기 위해서는 박막의 성장과정 및 Morphology와 결정배향성과의 상관관계에 관한 이해가 매우 중요하다. 따라서 본 4장에서는 열전자 활성화형 Ion plating법에 의해 제작한 Mg 박막의 특성을 평가하기 위해 가스압 및 bias 전압조건에 따른 Morphology 및 결정배향성의 형성 메커니즘을 분석하였다. 또한, 이러한 박막의 결정학적 구조 및 기하학적인 형태가 내식성과 경도 등의 특성에 미치는 상관관계를 고찰하여 보았다.

일반적으로 열전자 활성화형 Ion plating법과 같이 진공 중에서 제작하는 박막은 진공도에 따라 증착물질 이외에 불순물 즉, 가스입자가 결정핵에 흡착 및 흡장에 의해 결정성장을 방해하는 작용을 하게 된다. 따라서 형성된 박막의 Morphology를 관찰하기 위해서는 증발원자와 이온의 열에너지에 의한 이동(migration)과정 뿐만 아니라 잔류가스의 흡착 또는 흡장에 의한 영향을 고려해야 한다^{42~44)}. 그러므로 여기에서는 박막의 Morphology 및 결정배향성에 영향을 주는 여러 가지 인자들 중에서 Ar 가스압 및 bias 전압의 변수에 따른 Mg 박막의 Morphology 및 결정배향성의 변화관계를 관찰하였다.

4.1 Ar 가스압의 변화에 의해 제작한 Mg 박막의 Morphology 및 결정배향성

4.1.1 Mg 박막의 표면 및 단면의 Morphology 관찰

Fig. 4.1(a), (b) 및 (c)는 Bias 전압이 일정한 경우 Ar 가스압의 변화에 의한 진공도를 파라메타로 하여 제작한 Mg 박막의 표면 및 단면의 SEM사진을 나타내고 있다. 우선 Fig. 4.1(a)는 Bias 전압이 0V인 경우 각각의 Ar 가스압의 변화에 따라 증착된 Mg 박막의 표면 및 단면의 SEM 사진이다. SEM 사진에서 보이는 바와 같이 표면의 형상은 전체적으로 HCP 구조인 육각형의 모양을 하고 있고, Ar 가스압이 증가할수록 Grain size는 점차로 작아지는 경향을 나타내어 Grain size가 가장 작은 조건 즉, Ar 가스압이 5×10^{-1} Torr인 경우에 Grain size는 약 400nm를 나타내고있다. 또한, 단면의 경우에는 Ar 가스압이 증가할수록 Mg 박막의 두께는 점차로 작아지고 있고, 그때의 형상은 기둥모양의 주상정(columnar structure)에서 입상정(granular

structure)으로 변화하고 있다. Fig. 4.1(b)는 bias 전압이 -100V인 경우 각각의 Ar 가스압의 변화에 따라 증착된 Mg 박막의 표면 및 단면의 SEM사진이다. bias 전압이 -100V인 경우는 0V의 경우와 마찬가지로 전체적으로 HCP 구조의 육각형 모양을 하고 있고, Grain size가 0V의 경우보다 다소 증가한 경향을 나타냈으며, Ar 가스압이 증가할수록 Grain size는 감소하여 Ar 가스압이 5×10^{-1} Torr인 경우에 Grain size는 약 700nm를 나타내었다. 그리고 Ar 가스압이 5×10^{-4} Torr의 경우에는 다른 Ar 가스압에서 보여주었던 육각형 모양과는 달리 여러 개의 육각형이 군집한 꽃모양을 나타내고 있다. 이것은 핵형성보다 핵성장이 두드러지게 일어나 증착입자의 이동(migration) 및 확산(diffusion)의 영향으로 생각한다. 또한 단면의 경우에는 bias 전압이 0V의 경우와 마찬가지로 가스압이 증가할수록 Mg 박막의 두께는 감소했으며, 그 형상은 주상정에서 입상정으로 변화하는 경향을 나타냈다. Fig. 4.1(c)는 bias 전압이 -200V의 경우 각각의 Ar 가스압의 변화에 따라 증착된 Mg 박막의 표면 및 단면의 SEM 사진이다. 이 경우에도 bias 전압이 0V, -100V의 경우와 마찬가지로 유사한 경향을 나타내고 있다. 즉, Ar 가스압이 증가할수록 표면의 결정립이 미세하게 되고, 단면은 주상정에서 입상정으로 변화하였다.

이상에서 언급한 바와 같이 Mg 박막의 Morphology에 대한 Ar 가스압 및 bias 전압의 영향을 살펴보면 다음과 같다. Fig. 4.2(a), (b)에는 각각의 Ar 가스압 및 bias 전압의 변화에 따른 표면 및 단면의 Morphology를 나타내고 있다. SEM 사진에 나타난 바와 같이 Ar 가스압이 증가할수록 표면의 Grain size는 작아졌고, 단면의 두께는 얇아졌다. 또한 bias 전압이 증가할수록 표면의 Grain size는 전체적으로 증가하는 경향을 나타내었고, 단면의 두께도 부분적으로 증가하는 경향을 내었다. 특히, 단면 Morphology의 경우에는

bias 전압 -100V 와 -200V 조건의 단면 두께는 거의 유사한 경향을 나타내었으나, 그 단면형상이 bias 전압 -100V의 조건에서 더욱 명확해지는 경향을 나타내었다. 이러한 표면 및 단면의 Morphology에 대한 Ar 가스압 및 bias 전압의 영향을 토대로 그 형성 메카니즘에 대하여 고찰하여 보면 다음과 같다. 먼저 가스압의 경우를 보면, 가스압이 증가할수록 기판에서는 Ar 가스의 흡착(adsorption) 및 흡장(occlusion)이 증가하게 된다⁴⁵⁻⁴⁶⁾. 이렇게 흡착 및 흡장된 가스입자는 표면의 확산을 방해함은 물론, 표면의 자유에너지도 감소하게 하여 핵이 성장하기보다는 새로운 핵의 형성이 일어나게 한다. 따라서 결정의 Grain size는 작아지고, 구조는 입상정으로 변하게 된다. 그리고 가스압의 증가에 따라 막두께가 감소하는 것은 Mg의 증발시 높은 가스압에 의해 증발량의 감소와 더불어, 증발한 증착금속과 가스입자와의 충돌에 의해 증착되는 금속의 양이 감소하기 때문이다.

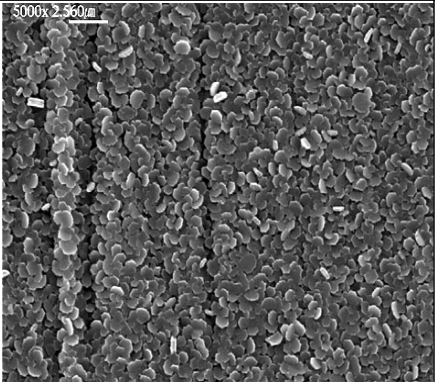
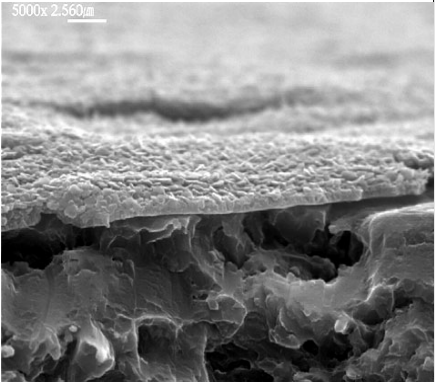
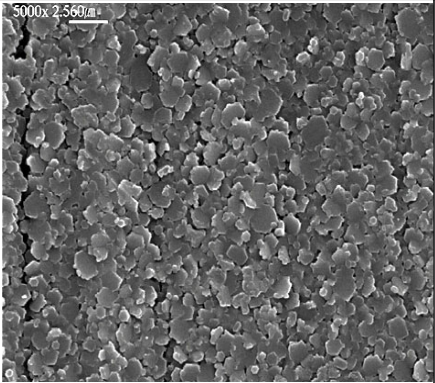
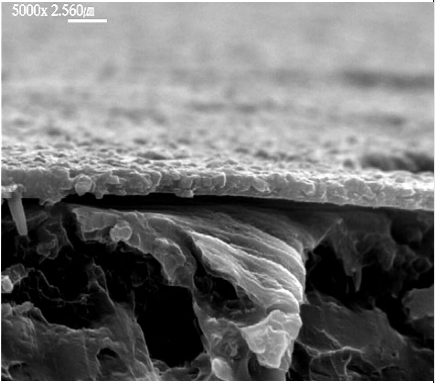
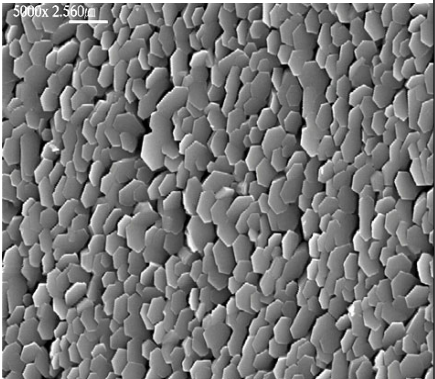
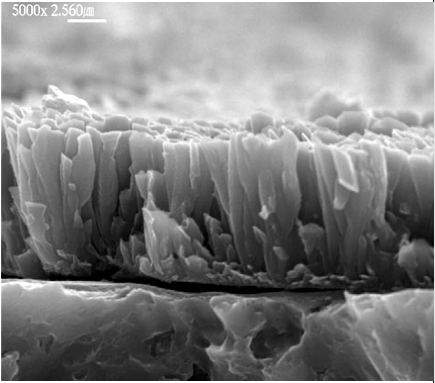
그리고 표면 및 단면의 Morphology에 대한 bias 전압의 영향에 따른 형성 메카니즘을 살펴보면 다음과 같다. 일반적으로 증착될 때 기판에 Bias 전압을 인가하면 이온화되어진 금속 및 분위기가스 이온은 그 전위차에 의해 가속되어 큰 운동에너지를 가지고 기판에 도달한다. 그리고 이러한 에너지에 의해 기판 표면에는 다음과 같은 효과를 갖게 된다.

1) 스퍼터링 효과

이온충돌에 의해 기판표면과 성장막 표면의 불순물과 흡착인히비터의 탈리를 일으킨다.

2) 이온주입효과

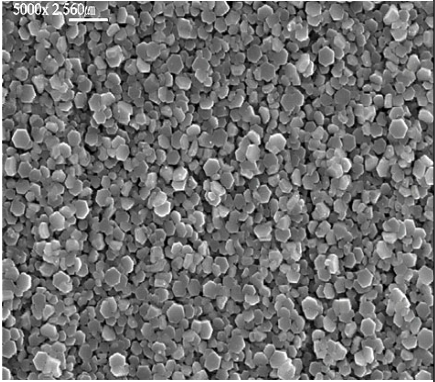
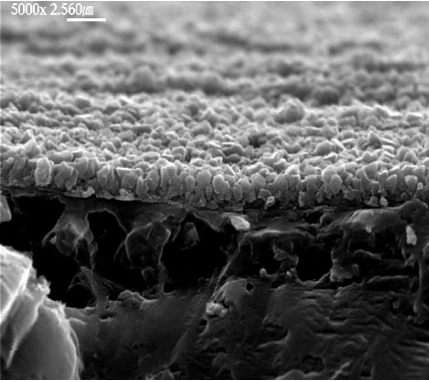
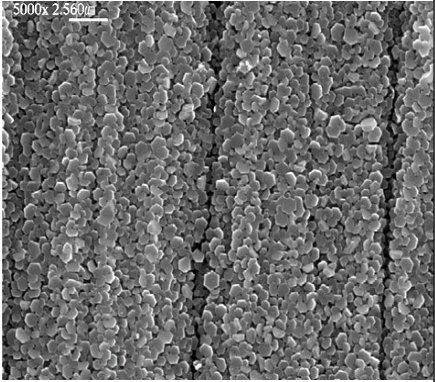
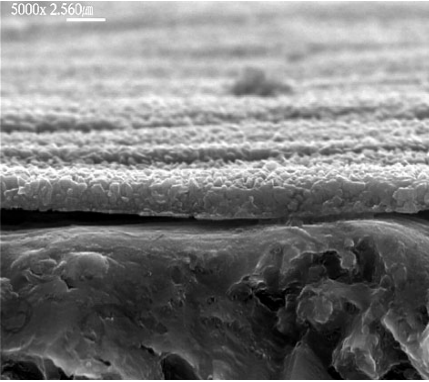
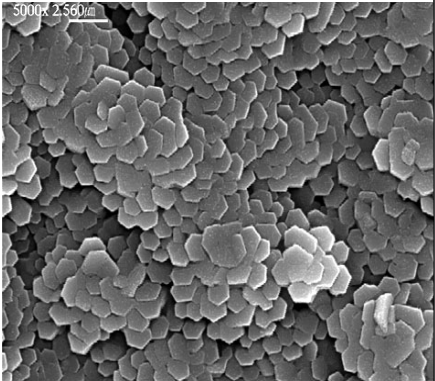
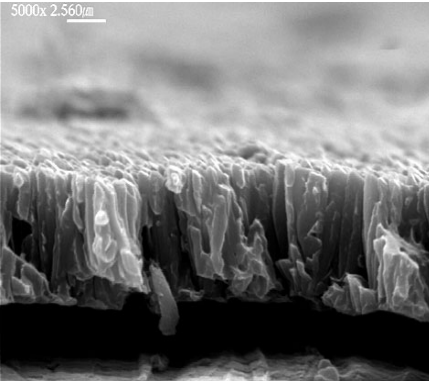
기판에 막의 구성입자의 앵커(anchor)효과에 의해 박막과의 밀착성을 향상시킨다. 또한 박막에 증착 원자 및 가스 원자에 의한 앵커효과에 의해 박막

Classification Ar gas press.	Top surface	Cross section
5×10^{-1} Torr		
5×10^{-2} Torr		
5×10^{-4} Torr		

5 μ m

(a) bias voltage : 0V ($\times 5,000$)

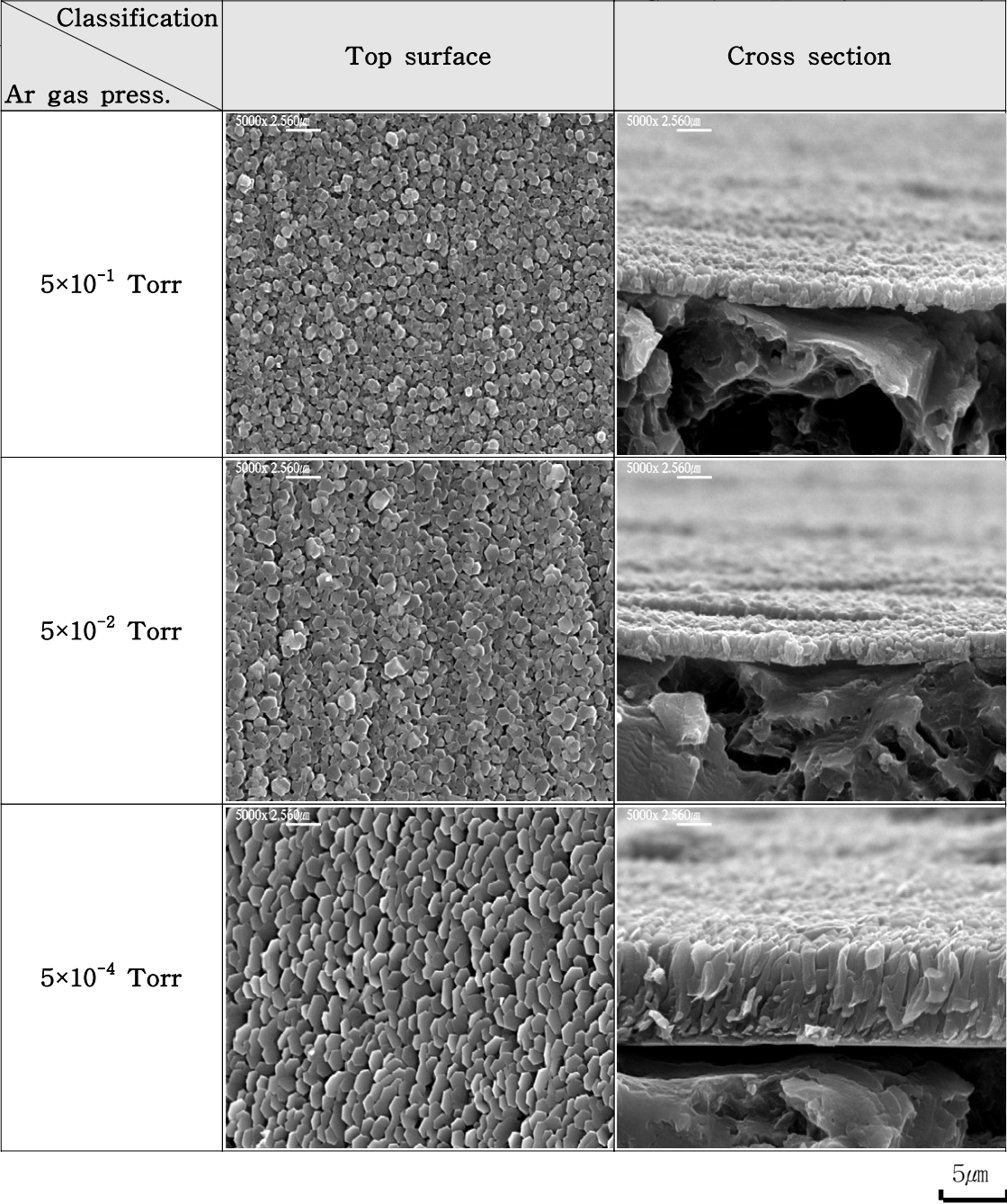
Fig. 4.1 SEM photographs for top surface and crsss section of Mg thin films deposited at different Ar gas pressures

Classification Ar gas press.	Top surface	Cross section
5×10^{-1} Torr		
5×10^{-2} Torr		
5×10^{-4} Torr		

5 μ m

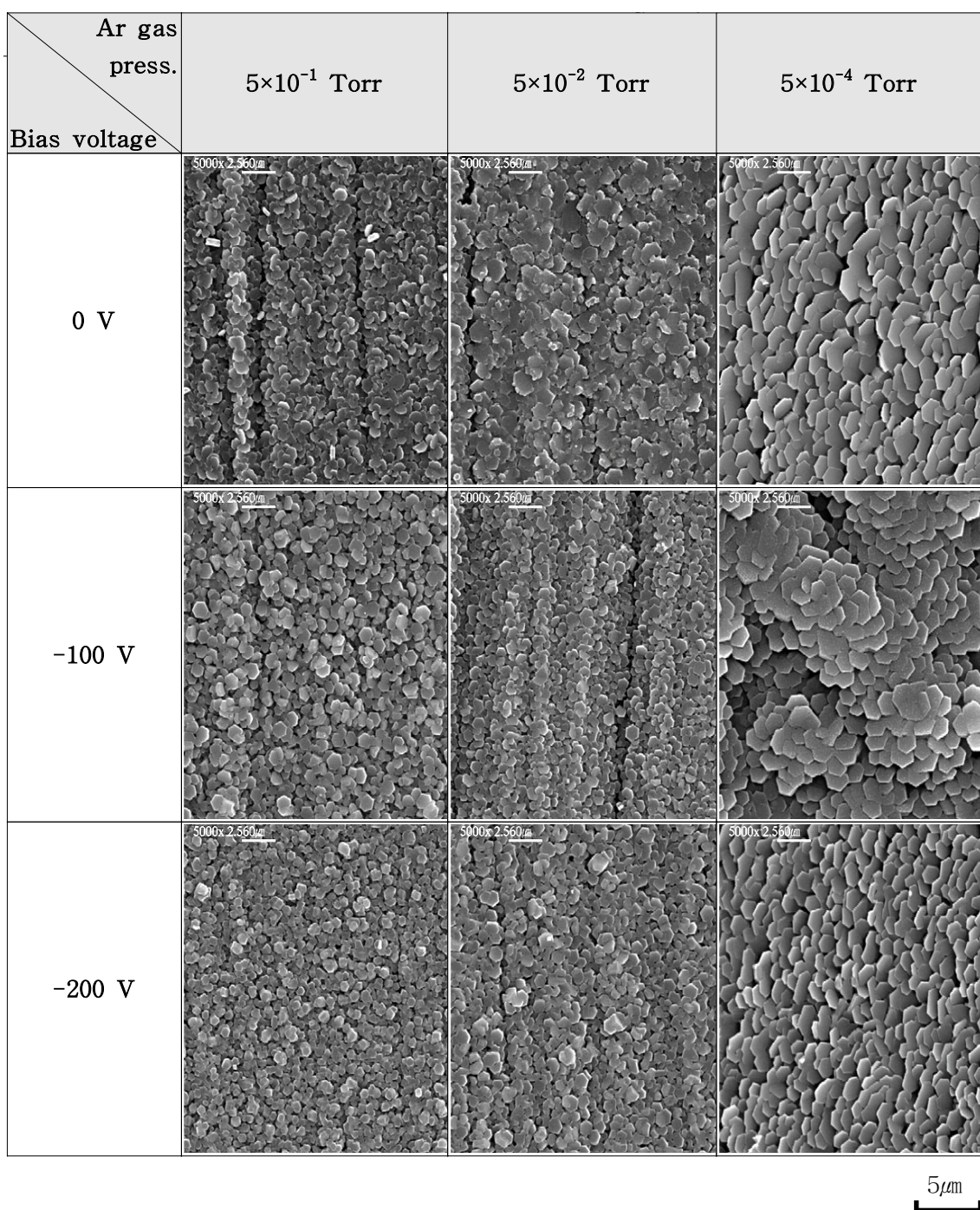
(b) bias voltage : -100V ($\times 5,000$)

Fig. 4.1 To be continued



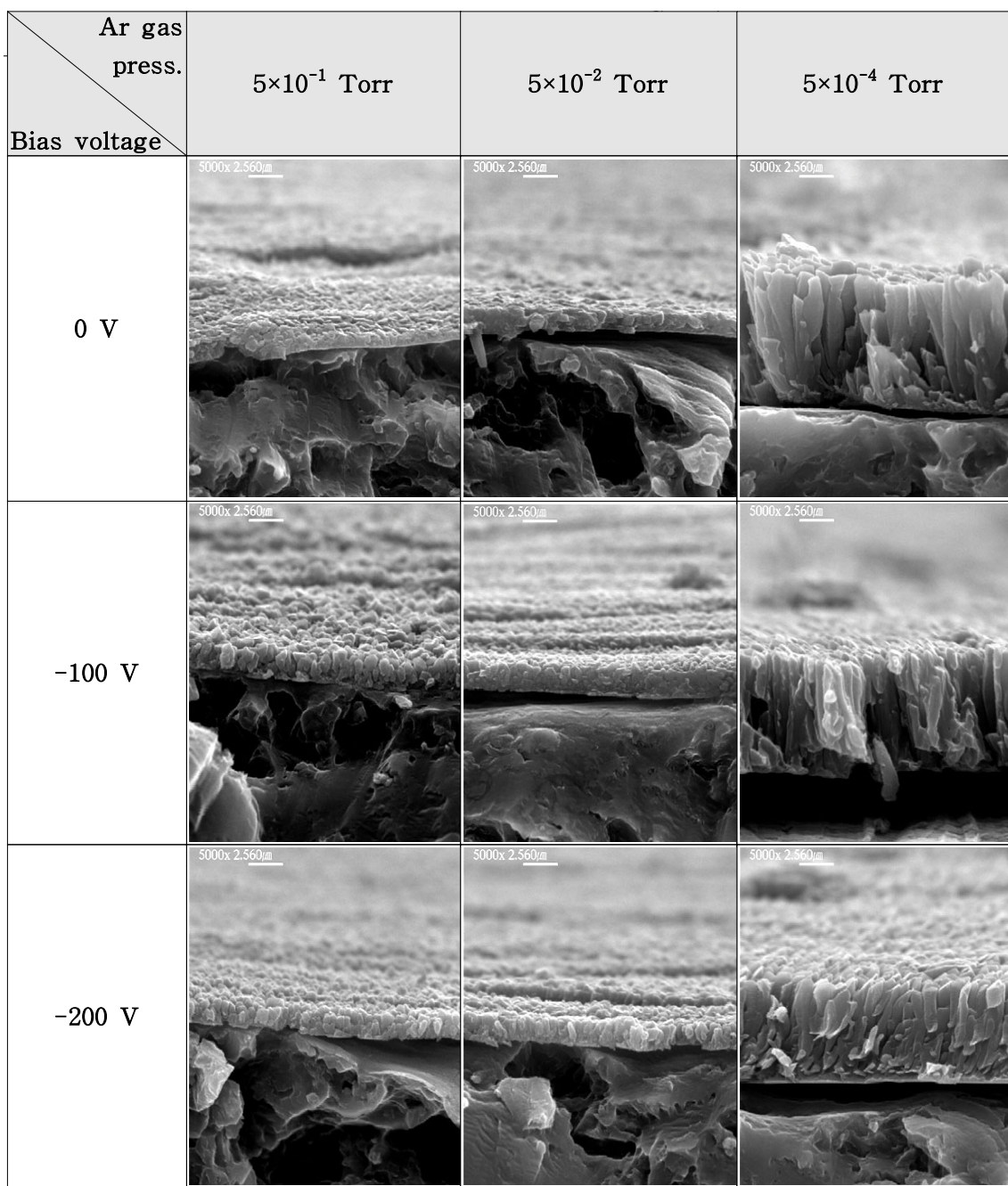
(c) bias voltage : -200V (×5,000)

Fig. 4.1 To be continued



(a) Top surface ($\times 5,000$)

Fig. 4.2 SEM photographs of Mg thin films deposited at different Ar gas pressures and bias voltages



5 μm

(b) Cross section ($\times 5,000$)

Fig. 4.2 To be continued

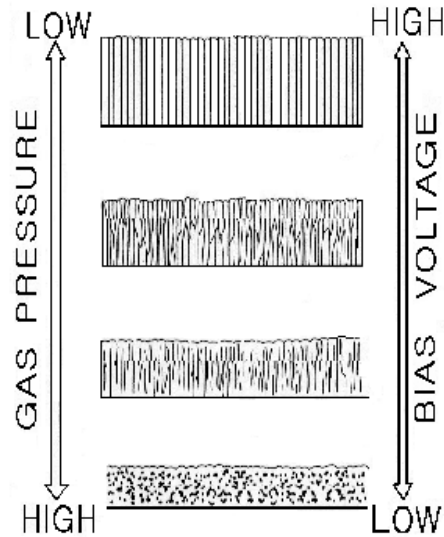


Fig. 4.3 Schematic diagram of change on the morphology at magnesium films prepared at various Ar gas pressures and bias voltages by PVD

내부에 증착원자와 가스원자를 흡입한다.

3) 이동(migration)효과

증착원자는 표면에서 이동도가 증가되어 표면확산하게 된다.

4) 표면가열효과

이온화 및 활성화 원자의 에너지 방출에 의해 표면에 있는 원자이동도를 증가시키고, 표면이 가열되어 원자 부착 확률을 높게 한다.

5) 핵형성 촉진효과

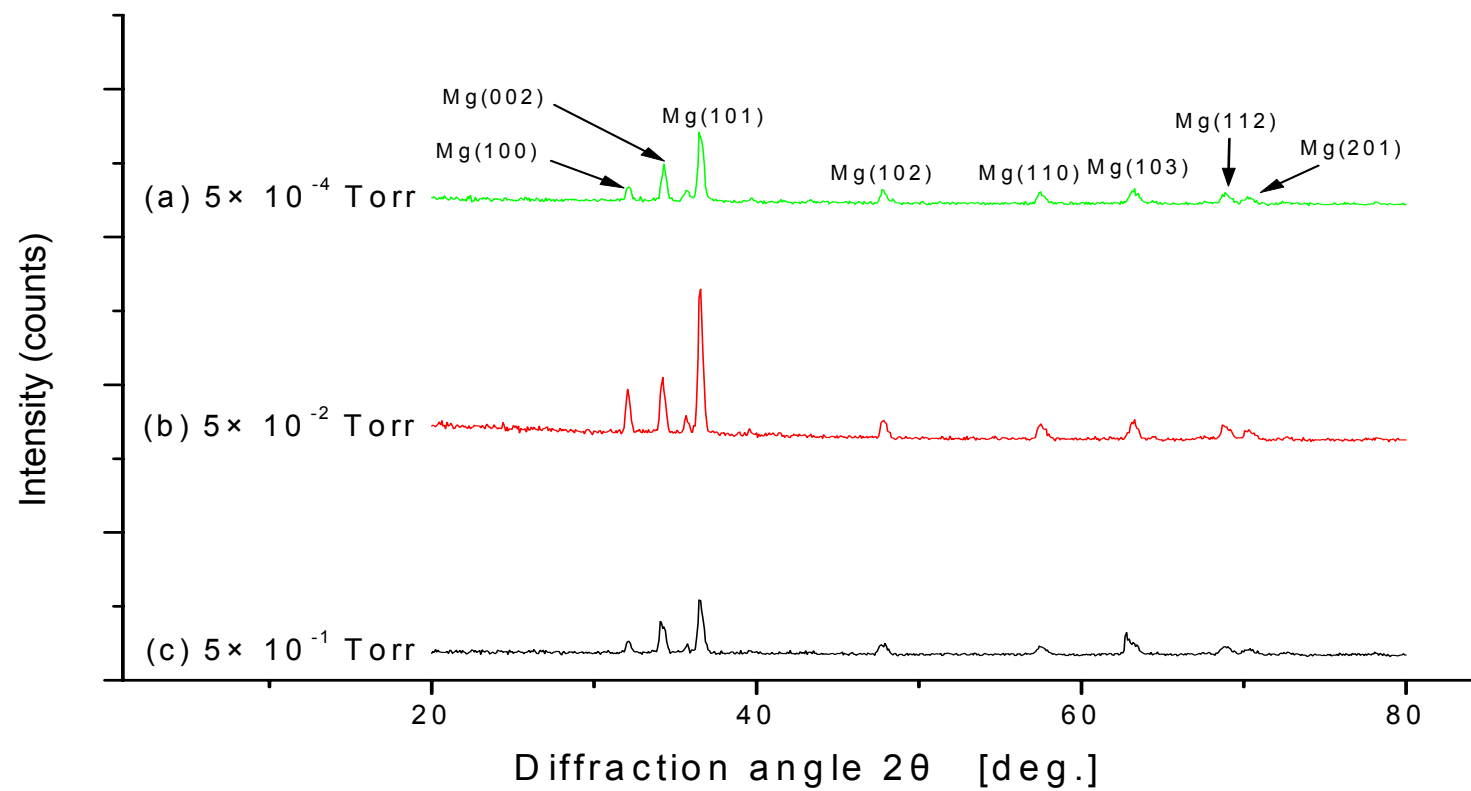
원자 이동도의 증가에 의해서 핵형성이 용이하게 된다. 원자 이동도가 크게 되는 것은 표면확산이 쉽게 되는 것을 의미한다.

따라서 bias 전압이 증가할수록 증착원자의 에너지준위는 높게 되고, 또한

증착기판은 이온 붐바드먼트(Ion bombardment)의 크기가 커지기 때문에 성장막 표면이 있는 흡착 인히비터가 적어지는 동시에 증착 원자가 성장막표면에 확산하기 쉽게 된다. 이러한 이유로 기판 근방의 진공도는 측정값보다 진공도가 높게 됨에 따라 주상정의 형태가 나타난다. 이러한 bias 전압 및 Ar 가스압의 조건에 따른 Morphology의 변화를 Fig. 4.3에 모식적으로 나타내었다.

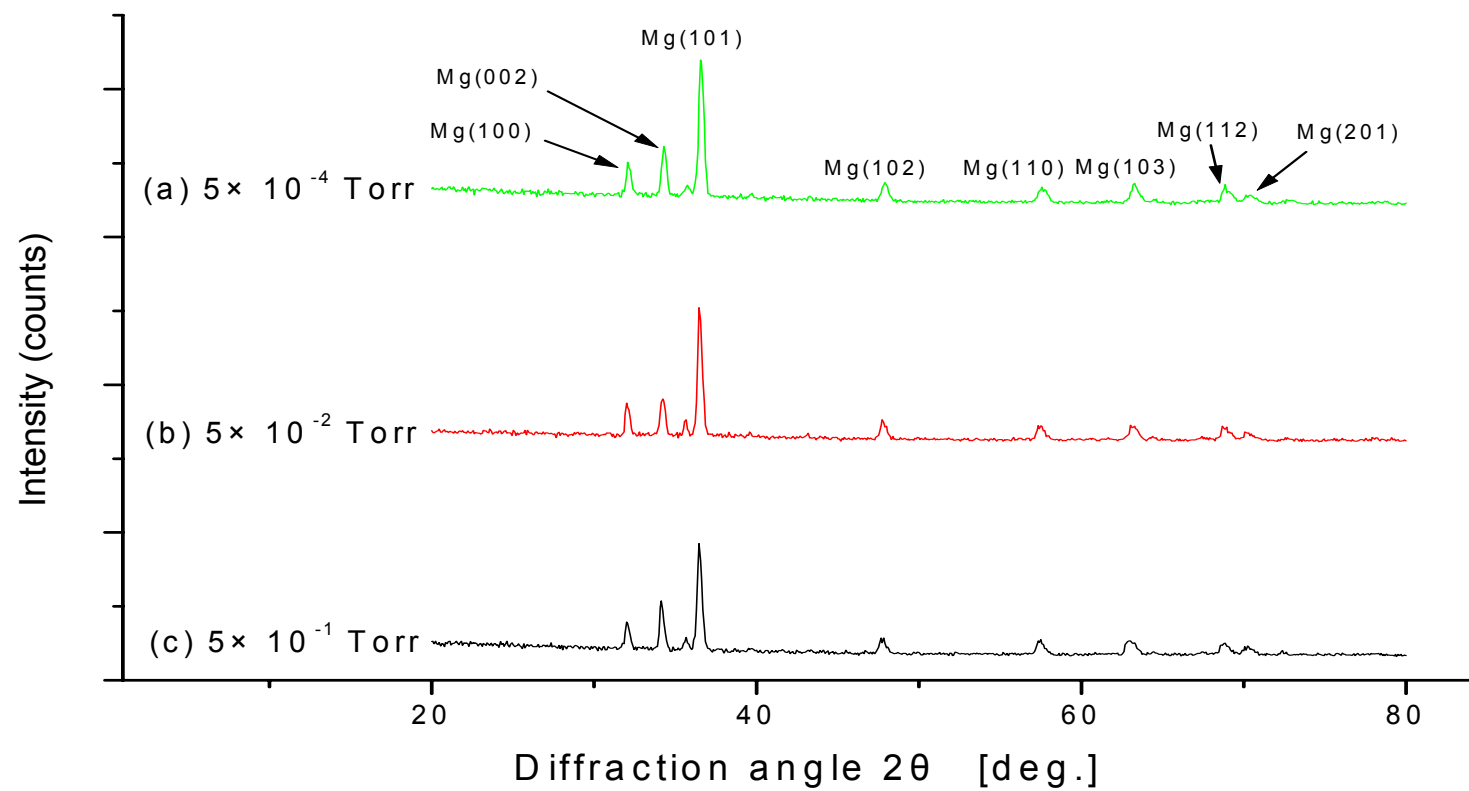
4.1.2 Mg 박막의 결정배향성 분석

Fig. 4.4(a), (b) 및 (c)에는 진공도 변화에 따른 결정배향성의 영향을 조사하기 위해 각각의 bias 전압에서 Ar 가스압의 변화에 의해 제작한 Mg 박막에 대한 X선회절 결과를 나타내었다. 이때 X선회절 결과의 상대 강도값은 Fig. 4.5(a), (b) 및 (C)에 각각 나타내었다. 그리고 X선회절 결과를 효과적으로 분석하기 위해 Table 4.1에 Mg의 각 결정면에 대한 표면에너지의 상대값을 구한 결과를 나타낸다⁴⁷⁾. 본 XRD 분석에서는 Fig. 4.6에 나타난 바와 같은 결정구조학적으로 표면에 배향하기 용이한 (101)면 및 (002)면을 중심으로 고찰한다. Fig. 4.4(A)는 Bias 전압이 0V의 경우 Ar 가스압 변화에 의한 X선회절 결과를 나타낸다. 그래프에서 나타난 바와 같이 각각의 결정면의 피크는 ASTM의 Mg 피크가 나타나고 있고, 전체적으로 표면에너지가 작은 (101)면이 주로 성장하였다. 그리고 Fig. 4.7에 (111)면에 대한 (002)면의 상대 강도비를 나타내었는데, 그래프에서 보이는 바와 같이 Ar 가스압이 증가할수록 (101)면에 대한 (002)면의 비율은 점차로 감소하다가 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향을 나타내는 것은 진공용기 내에 존재하는 산소, 질소, 물 또는 이온 붐바드먼트(Ion bombardment)한 후의 Ar 가스 등의 잔류가스가 높은 표면에너지를 가진 (002)면에 보다 강하게 흡착하기 때



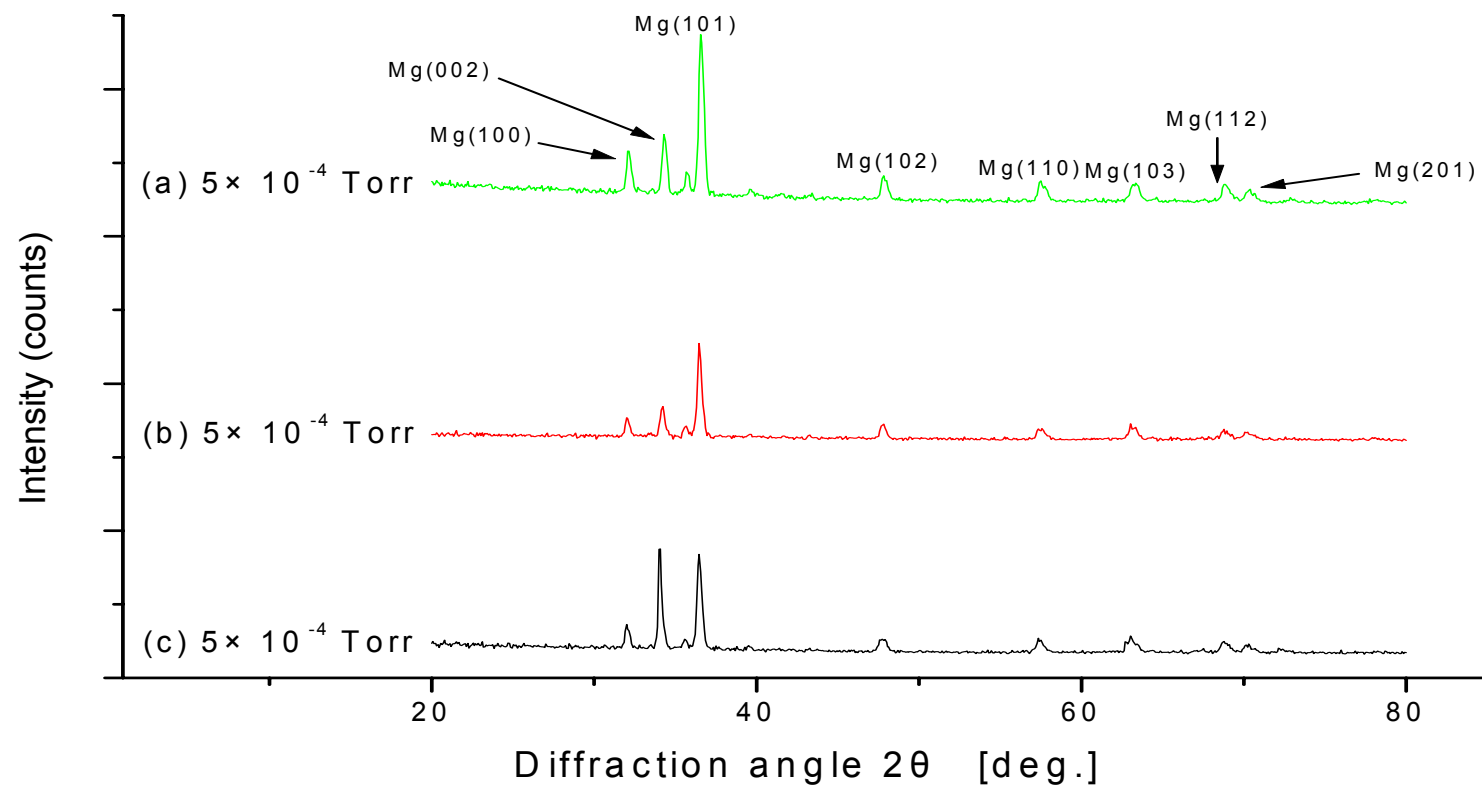
(A) Bias voltage : 0V

Fig. 4.4 X-ray diffraction patterns of Mg thin films deposited at various Ar gas pressures



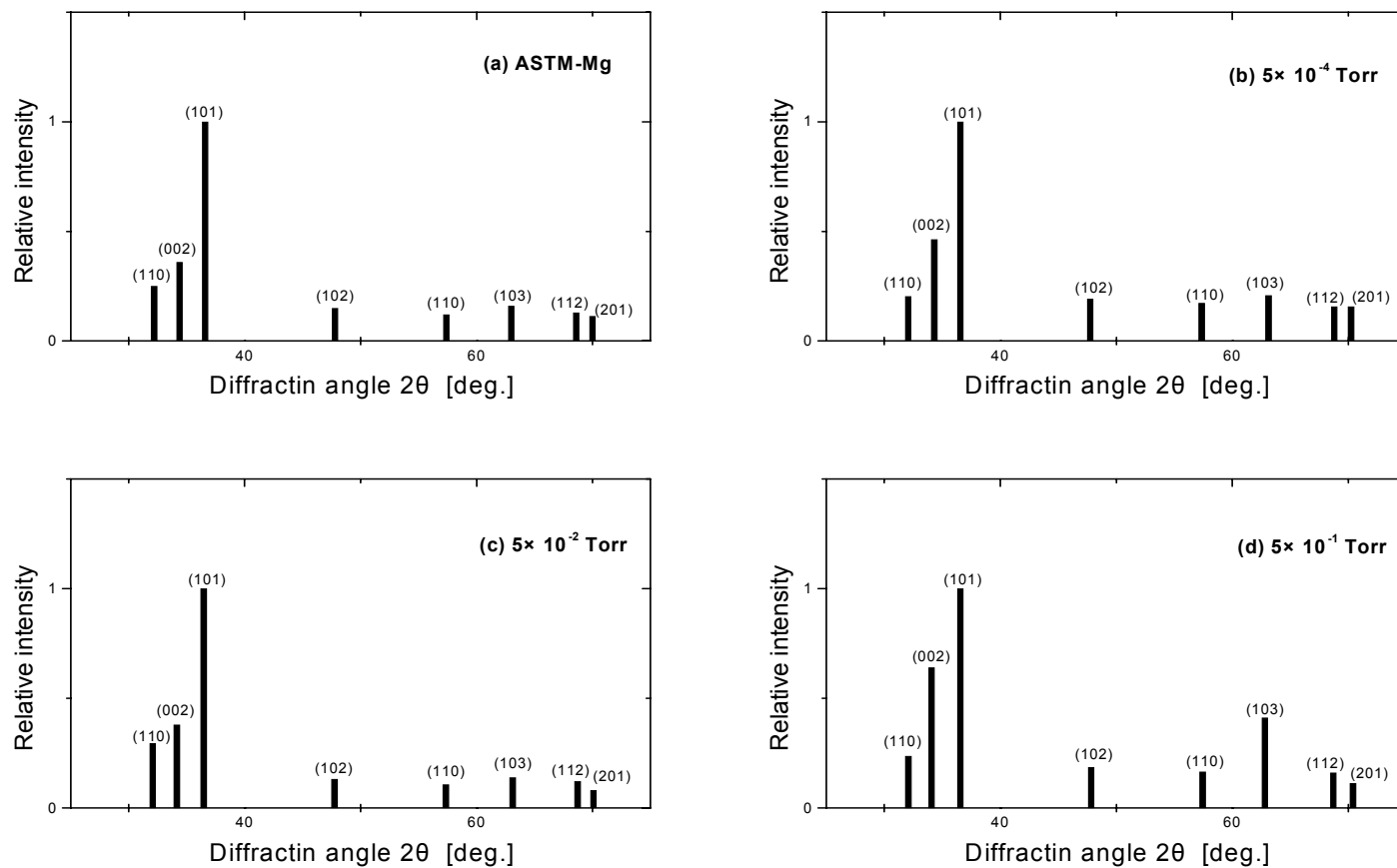
(B) Bias voltage : -100V

Fig. 4.4 To be continued



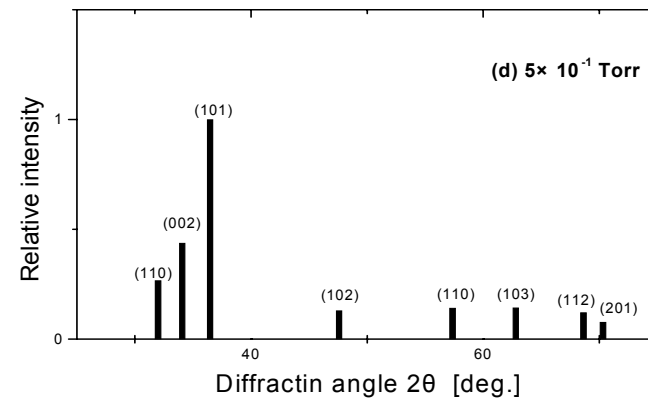
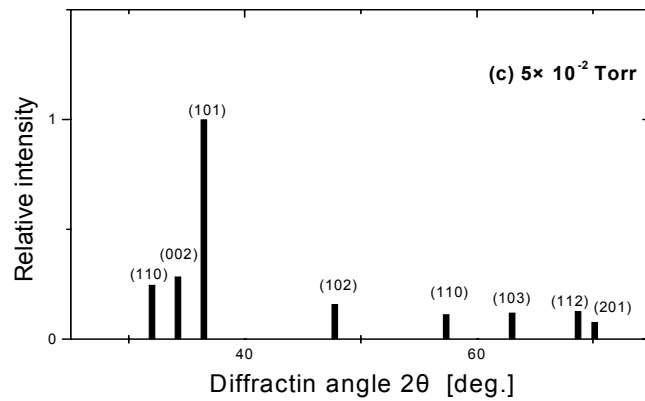
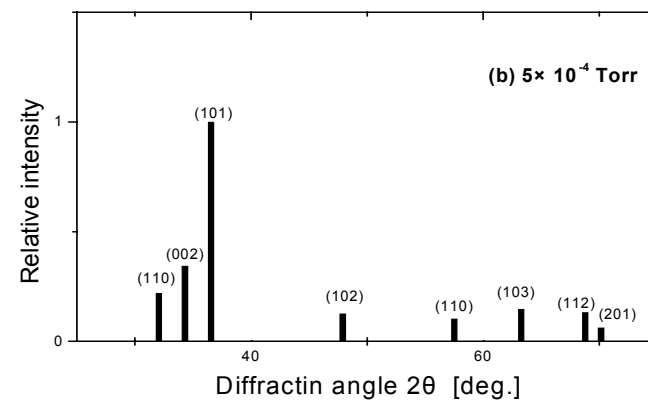
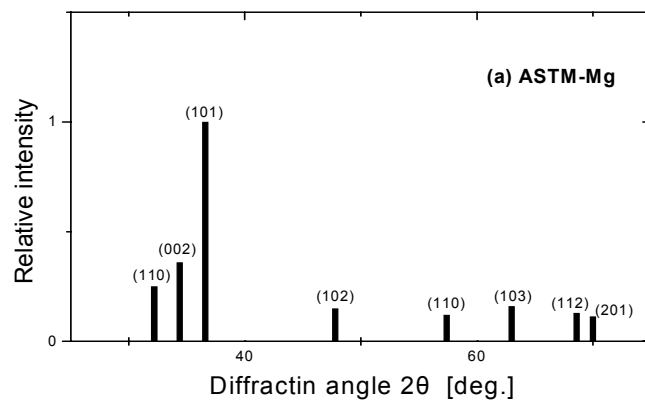
(C) Bias voltage : -200V

Fig. 4.4 To be continued



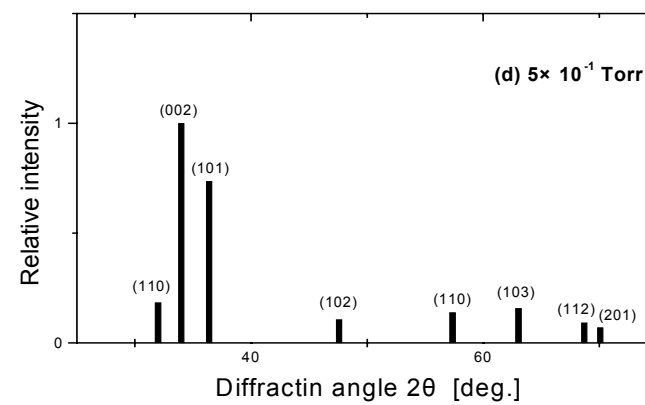
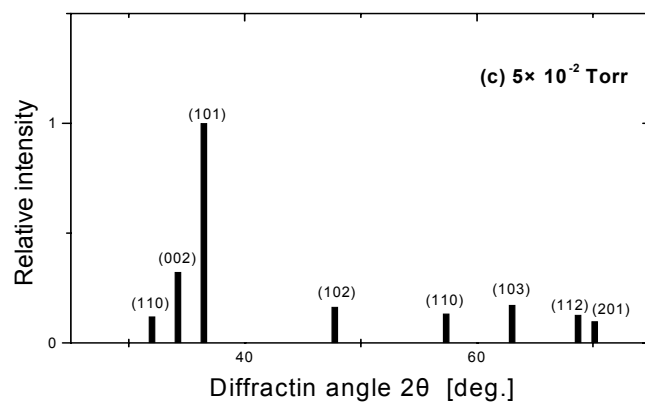
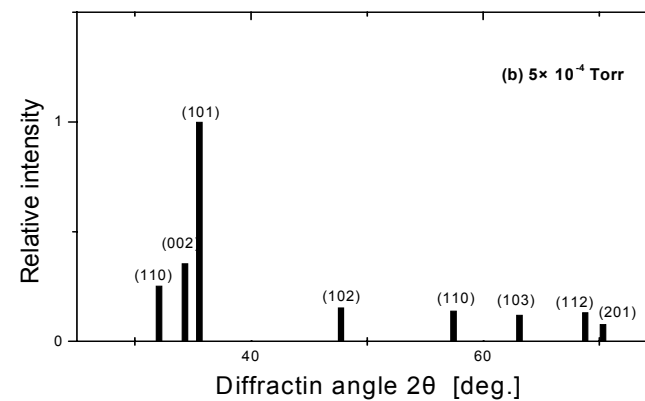
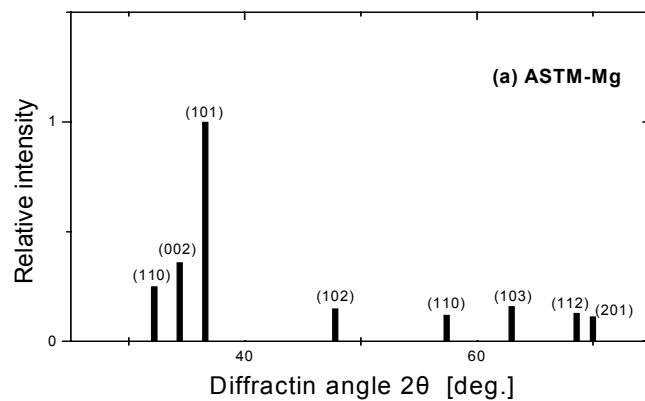
(A) Bias voltage : 0V

Fig. 4.5 X-ray diffraction patterns of Mg thin films deposited at various Ar gas pressures



(B) Bias voltage : -100V

Fig. 4.5 to be continued



(C) Bias voltage : -200V

Fig. 4.5 To be continued

Table 4.1 Relative value of surface free energy of Mg

Crystal face	Relative value of surface free energy
(100)	1.185
(002)	1.000
(101)	0.764
(102)	0.807
(110)	1.027
(103)	0.779

$$\gamma = P \cdot U_c / Z \cdot N \cdot \Delta S$$

γ : Surface free energy

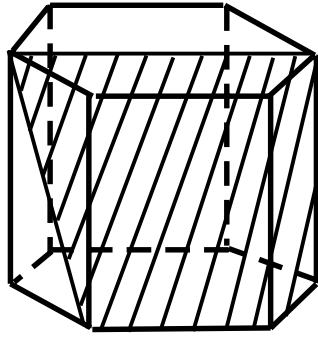
N : 6.02×10^{-23} number/mol (Avogadro number)

P : Number of the bond

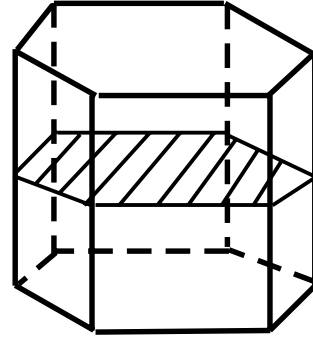
U_c : Cohesive energy

Z : Coordination number

ΔS : Mean surface area of an atom



(a) (101)plane



(b) (002)plane

Fig. 4.6 Geometry of crystallographic planes for the hexagonal Mg lattice

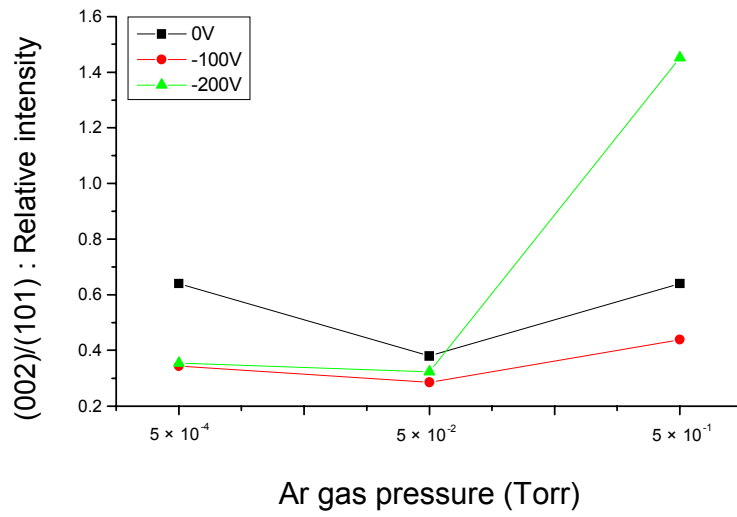


Fig. 4.7 (002)/(101) relative intensity of Mg thin films deposited at various Ar gas pressures

문이다. 따라서 이 면은 증착입자에 의한 결정성장이 방해받게 되어 상대적으로 표면에너지가 낮은 (101)면 등 보다 성장속도가 늦어지게 된다. 즉, 결과적으로 표면에너지가 높은 면의 면적점유율이 크게 되어 X선회절 강도는 (002)면이 높게 나타나는 것으로 사료된다.

Fig. 4.4(B)는 bias 전압이 -100V인 경우 여러 가지 Ar 가스압에서 증착한 Mg 박막에 대한 X선회절 결과이다. 이 그래프에서 보이는 바와 같이 Bias 전압이 0V인 경우보다 피크값은 전체적으로 증가하는 경향을 나타냈고, 가스압이 증가할수록 피크값은 감소하는 경향 즉, 브로드닝(broadening)화 되는 경향을 나타냈다. 이것은 가스압이 증가할수록 각 결정핵의 표면에 Ar 가스가 흡착 및 흡장해서 핵성장이 이루어지기보다는 핵발생이 반복되어서 입자가 미세하게 되었기 때문이다. 그리고 전체적으로 표면에너지가 작은 (101)면이 주로 성장하였으나, bias 전압이 0V의 경우와 마찬가지로 (101)면에 대한 (002)면의 비율이 증가하는 경향을 나타내었다.

마지막으로 Fig. 4.4(C)는 bias 전압이 -200V인 경우 여러 가지 Ar 가스압에서 증착한 Mg 박막에 대한 X선회절 결과를 나타낸 것이다. 이 경우는 Fig. 4.4(A)와 (B)의 경우와 유사한 경향을 나타내었는데, 가스압이 증가할수록 Grain size의 미세화에 의해 전체적인 피크가 브로드닝(broadening)화 되고 있으며, (101)면에 대한 (002)면의 비율이 증가하는 경향을 나타내어 Ar 가스압이 5×10^{-1} Torr에서는 (101)면 보다 (002)면의 피크값이 더 크게 나타나고 있다.

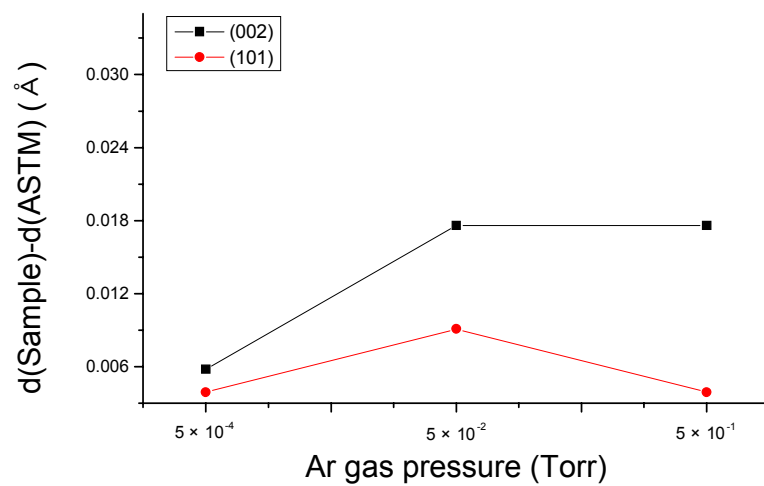
4.1.3 Ar 가스의 흡착 및 흡장에 의한 Mg 박막의 형성관계 고찰

Table 4.2는 각 증착 조건에 따른 (002)와 (101)의 면간격과 Ar 가스압 변화에 의한 면간격의 변화량을 나타내었다. 표에서 보이는 바와 같이 Ar 가

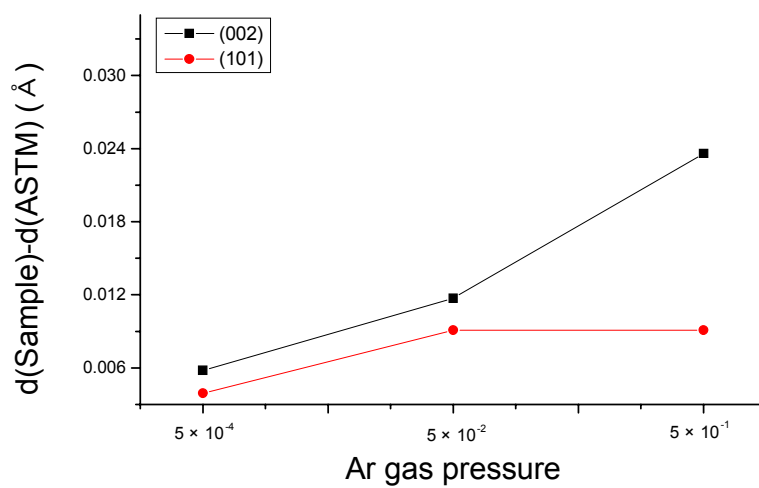
스압이 증가함에 따라 ASTM Mg 면간격보다 점차로 증가하는 경향을 나타냈는데, 이것은 가스압이 증가할수록 Mg과 Mg 원자 사이에 Ar 입자가 흡착 및 흡장되는 양이 증가하여 면간격이 점차로 증가하기 때문이다. 즉, 흡착 및 흡장되는 가스량이 많아질수록 면간격은 증가되면서 Mg 원자 사이에 Ar 입자가 강제고용된다고 할 수 있다. Fig. 4.8과 Fig. 4.9는 각각의 증착조건에서 증착한 Mg 박막에 대한 면간격 증가값을 나타내었다. 먼저 Fig. 4.8(a)는 bias 전압이 0V일 때 Ar 가스압의 변화에 따른 (002)와 (101)면의 면간격과 ASTM의 면간격 차이를 나타내고 있다. 그래프에서 보이는 바와 같이 가스압의 증가에 따라 면간격이 증가하다가 5×10^{-1} Torr에서 다시 감소하는 경향을 나타냈고, 전체적으로 표면에너지가 상대적으로 높은 (002)면이 (101)면에 비해 면간격이 더 많이 증가한 경향을 나타냈다. 이것은 표면에너지가 상대적으로 높은 (002)면에 Ar 가스의 흡착 및 흡장이 더 많이 이루어졌기 때문으로 생각된다. Fig. 4.8(b)는 bias 전압이 -100V일 때 Ar 가스압의 변화에 따른 Mg 박막의 (002)면과 (101)면에 대한 면간격 증가값을 나타내고 있다. bias 전압이 -100V인 경우에는 bias 전압이 0V의 경우와 마찬가지로 표면에너지가 높은 (002)면이 (101)면보다 면간격이 더욱 많이 증가했고, 가스압이 증가함에 따라 면간격이 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 가스압이 증가할수록 더욱 많은 Ar 입자가 Mg과 Mg 사이에 흡착 및 흡장했기 때문이다. Fig. 4.8(c)는 bias 전압이 -200V의 경우에 Mg 박막의 (002)면과 (101)면에 대한 면간격 증가값을 나타내었는데, 그래프에서 보이는 바와 같이 전체적으로 bias 전압이 -100V의 경우보다 면간격이 많이 증가하는 경향을 나타냈다. 이것은 bias 전압이 -100V의 경우보다 -200V의 경우가 Ar 가스입자를 더욱 많이 흡착 및 흡장시키기 때문이다. 그리고 전체적인 경향은 bias 전압이 -100V의 경우와 유사하게 가스압이 증가할수록 면간격

Table 4.2 Change of d-value on each face of Mg thin films deposited at various Ar gas pressures

Bias V. / Face		d-Value(Å)			
		ASTM	Ar gas pressure(Torr)		
			5×10^{-4}	5×10^{-2}	5×10^{-1}
0V	(002)	2.60500	2.6108 (0.0058 ↑)	2.6226 (0.0176 ↑)	2.6226 (0.0176 ↑)
	(101)	2.45190	2.4558 (0.0039 ↑)	2.4610 (0.0091 ↑)	2.4558 (0.0039 ↑)
-100V	(002)	2.60500	2.6108 (0.0058 ↑)	2.6167 (0.0117 ↑)	2.6286 (0.0236 ↑)
	(101)	2.45190	2.4558 (0.0039 ↑)	2.4610 (0.0091 ↑)	2.4610 (0.0091 ↑)
-200V	(002)	2.60500	2.6108 (0.0058 ↑)	2.6167 (0.0117 ↑)	2.6346 (0.0296 ↑)
	(101)	2.45190	2.4558 (0.0039 ↑)	2.4610 (0.0091 ↑)	2.4662 (0.0143 ↑)

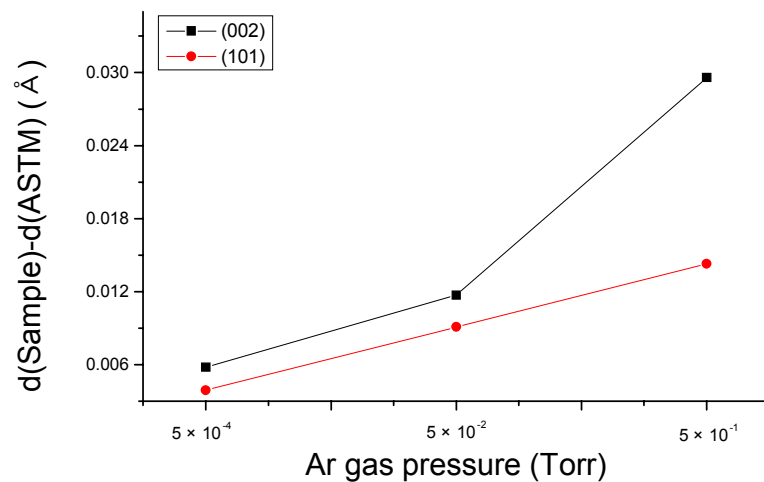


(a) Bias Voltage : 0V



(b) Bias Voltage : -100V

Fig. 4.8 Relation between Ar gas pressures and X-ray peak shift



(c) Bias voltage : -200V

Fig. 4.8 To be continued

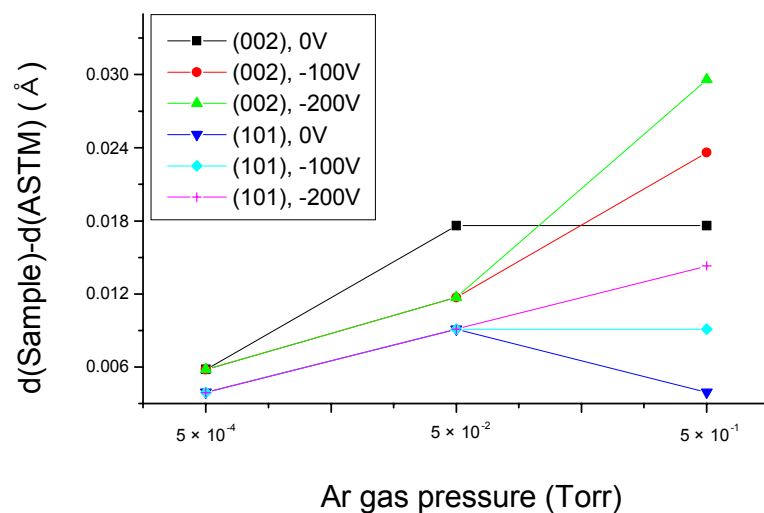


Fig. 4.9 Relation between Ar gas pressures and X-ray peak shift

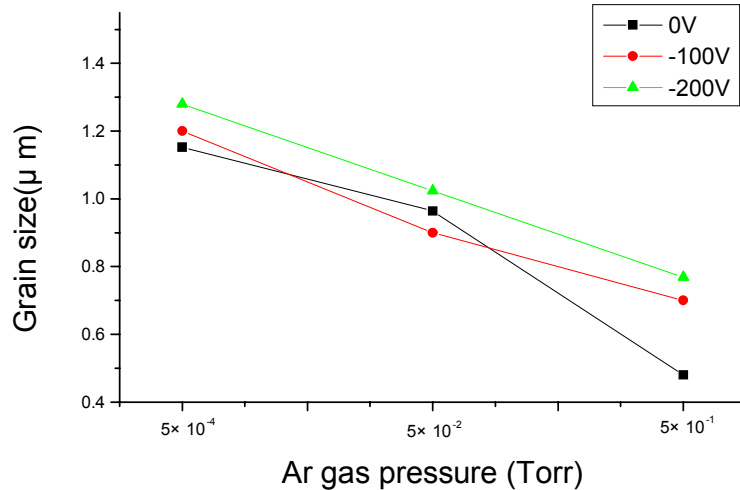


Fig. 4.10 Grain size of Mg films deposited at various conditions

은 증가하였고, 표면에너지가 높은 (002)면이 (101)면에 비해 더욱 많이 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 4.9는 각각의 증착조건에서 증착한 Mg 박막의 면간격 증가값을 나타내고 있다. 그래프에 보이는 바와 같이 전체적으로 가스압이 증가할수록 면간격은 증가하고 있고, 표면에너지가 상대적으로 높은 (002)면이 (101)면보다 면간격이 더 많이 증가하고 있으며, bias 전압이 증가할수록 면간격은 증가하는 경향을 나타냈다. 이것을 표면 및 단면의 Morphology와의 상관관계에 관하여 고찰하여보면 다음과 같다. 즉, Fig. 4.10은 Ar 가스압 변화에 따라 제작한 Mg막의 Grain size를 나타낸 것인데, Ar 가스압이 증가할수록 표면 입자의 크기는 작게 나타나고 있다. 이것은 가스압이 증가할수록 기판에서는 Ar 가스입자의 흡착 및 흡장이 증가하게 되고, 이온화된 증착입자와 가스의 충돌로 인해서 기판 표면에서 표면 확산과 표면 자유 에너지가 감소하게 되므로 핵성장보다는 핵생성이 활발하게 진행되어 입자가 미립화되었기

때문이다. 따라서 증착된 Mg 박막표면에서는 Grain size가 작아지고, 단면의 형상이 주상정에서 입상정으로 변화는 것으로 생각한다.

4.2 Mg 박막의 특성 평가

4.2.1 Mg 박막의 내식특성

1) 전기화학적 양극분극에 의한 내식특성 평가

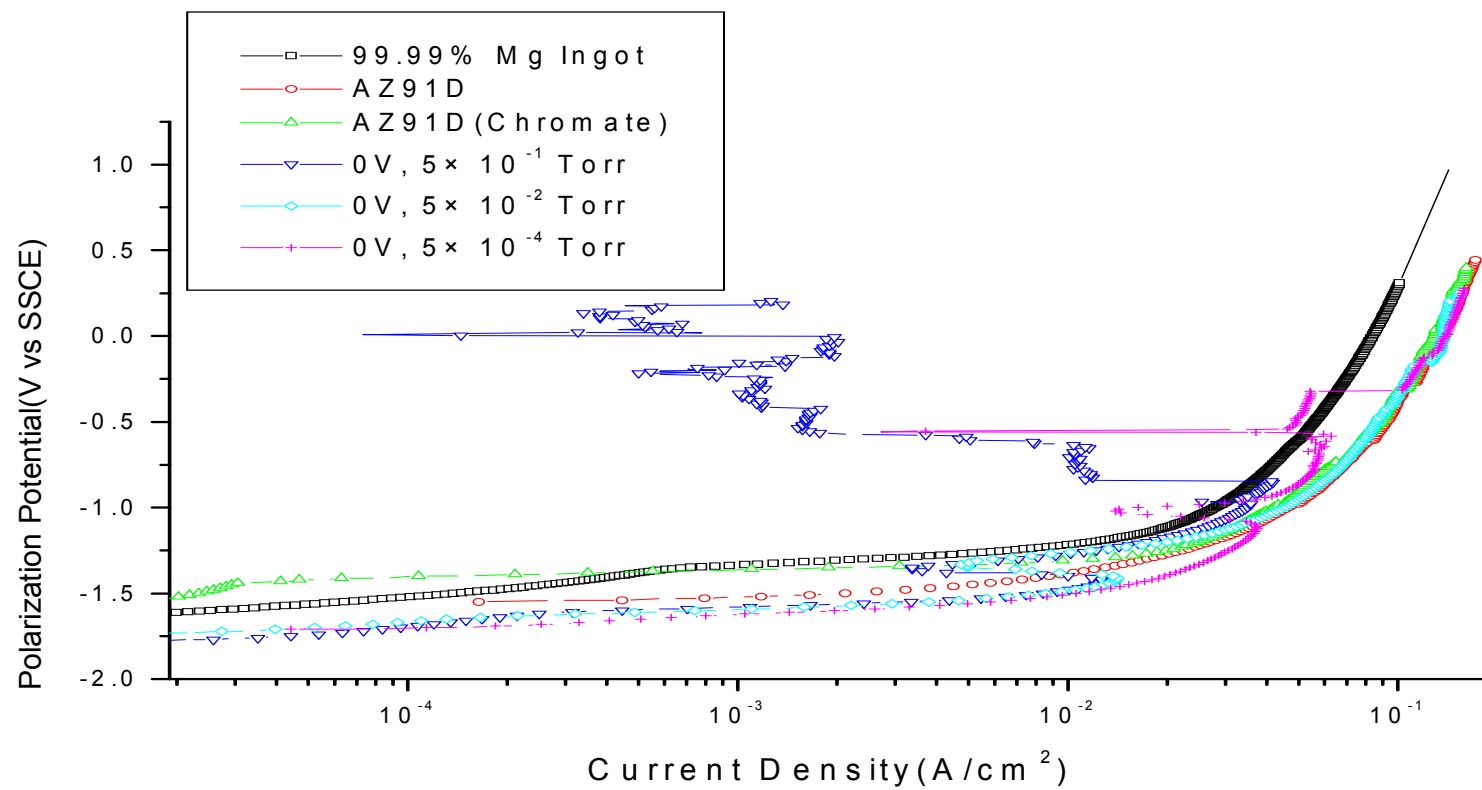
Fig. 4.11(a), (b), (c)와 Fig. 4.12(a), (b), (c)는 각각의 증착조건에서 제작한 Mg 박막에 대하여 탈기한 3% NaCl 수용액에서 전기화학적 양극분극 측정 한 결과와 실험 전·후에 관찰한 광학현미경 사진을 각각 나타낸 것이다. 우선, Bias 전압이 0V의 경우를 살펴보면, Fig. 4.11(a)에 나타낸 바와 같이 5×10^{-1} Torr 경우의 Mg 박막이 증발물질 및 기판으로 각각 사용한 99.99% Mg-ingot와 AZ91D는 물론, Chromate 처리한 AZ91D보다도 양호한 내식특성을 나타냈다. 그리고 Ar 가스압을 증가시켜 제작한 막일수록 부식전류밀도가 낮은 우수한 내식특성을 나타내었다. 또한, Fig. 4.12(a)에서는 bias 전압이 0V인 각각의 시험편에 대한 전기화학적 양극분극실험 전·후의 광학현미경 사진을 나타내고 있다. 이 사진에서 관찰된 바와 같이, 5×10^{-4} Torr의 Mg 박막의 경우에는 AZ91D 기판상에 증착한 Mg 박막은 물론 그 기판까지도 부식이 진행된 것을 알 수 있다. 반면, 5×10^{-1} Torr 조건에서 제작한 Mg 박막의 경우에는 AZ91D 기판상에 증착한 Mg 박막만이 약간 부식이 진행될 정도로 다른 가스압 조건에 비해 상대적으로 양호한 내식특성을 나타내었다. 이것은 실제로 AZ91D와 Mg 박막의 자연전위를 측정하면 AZ91D가 Mg 박막보다 약 0.1V 정도 귀한 값을 가지기 때문에 AZ91D와 Mg 박막 사이에 전위차에 의한 이종금속간 부식(Galvanic corrosion)이 일어나 Mg 박막이 희생양극으로 작용했기 때문으로 사료된다. Fig. 4.11(b)는 bias 전압이

-100V인 경우에 Ar 가스압에 따라 제작한 Mg 박막의 전기화학적 양극분극 측정된 결과를 나타낸 것이다. 여기에서는 모든 가스압 조건에서 제작한 Mg 박막이 99.99% Mg-ingot, AZ91D 및 Chromate 처리한 AZ91D보다도 우수한 내식특성을 나타냈다. 또한, Ar 가스압에 따른 내식성은 Bias 전압이 0V인 경우와 마찬가지로 Ar 가스압이 증가할수록 좋은 내식특성을 나타냈으며, 특히 Ar 가스압이 5×10^{-1} Torr의 경우에는 본 실험에서 제작한 모든 Mg 박막 중 가장 우수한 내식특성을 나타냈다. 또한 이때 Fig 4.12(b)에서는 전기화학적 양극분극실험 전·후에 관한 광학현미경 사진을 나타내고 있다. 이 현미경 관찰을 통해서도 알 수 있는 바와 같이, Ar 가스압이 5×10^{-1} Torr인 경우가 다른 Ar 가스압 조건에서 제작한 Mg 박막과 대조적으로 Mg 박막의 일부만이 부식되는 우수한 내식성을 나타내었다. Fig. 4.11(c)에서는 bias 전압이 -200V인 경우에 Ar 가스압의 변화에 따라 제작한 Mg 박막의 전기화학적 양극분극측정 결과를 나타내고 있다. 이 그래프에서 보이는 바와 같이 본 실험에서 제작한 Mg 박막은 Ar 가스압을 증가시켜 제작한 막일수록 낮은 부식전류밀도의 양호한 내식특성 경향을 나타내었다. 여기서 5×10^{-1} Torr 조건에서 제작한 Mg 박막의 경우에는 99.99% Mg-ingot와 AZ91D보다 비교적 좋은 내식특성을 나타내었으나, Chromate 처리한 AZ91D에 비해서는 부식초기에 약간 양호한 내식특성을 나타내고 있을 뿐, 전체적으로 유사한 부식거동을 나타내었다. 그리고, Fig. 4.12(c)에서는 전기화학적 양극분극 실험 전·후의 광학현미경 사진을 나타내고 있다. 즉, Ar 가스압이 5×10^{-1} Torr의 조건의 경우가 다른 Ar 가스압 조건에서 제작한 Mg 박막보다 AZ91D 기판까지 부식되는 면적의 정도가 적은 양호한 내식성을 나타내었다.

이와 같은 Mg 박막의 부식거동을 표면 및 단면의 Morphology 및 결정배향성과 관련해서 분석하여 보면 다음과 같다. Fig. 4.1 및 Fig. 4.2에서 관찰

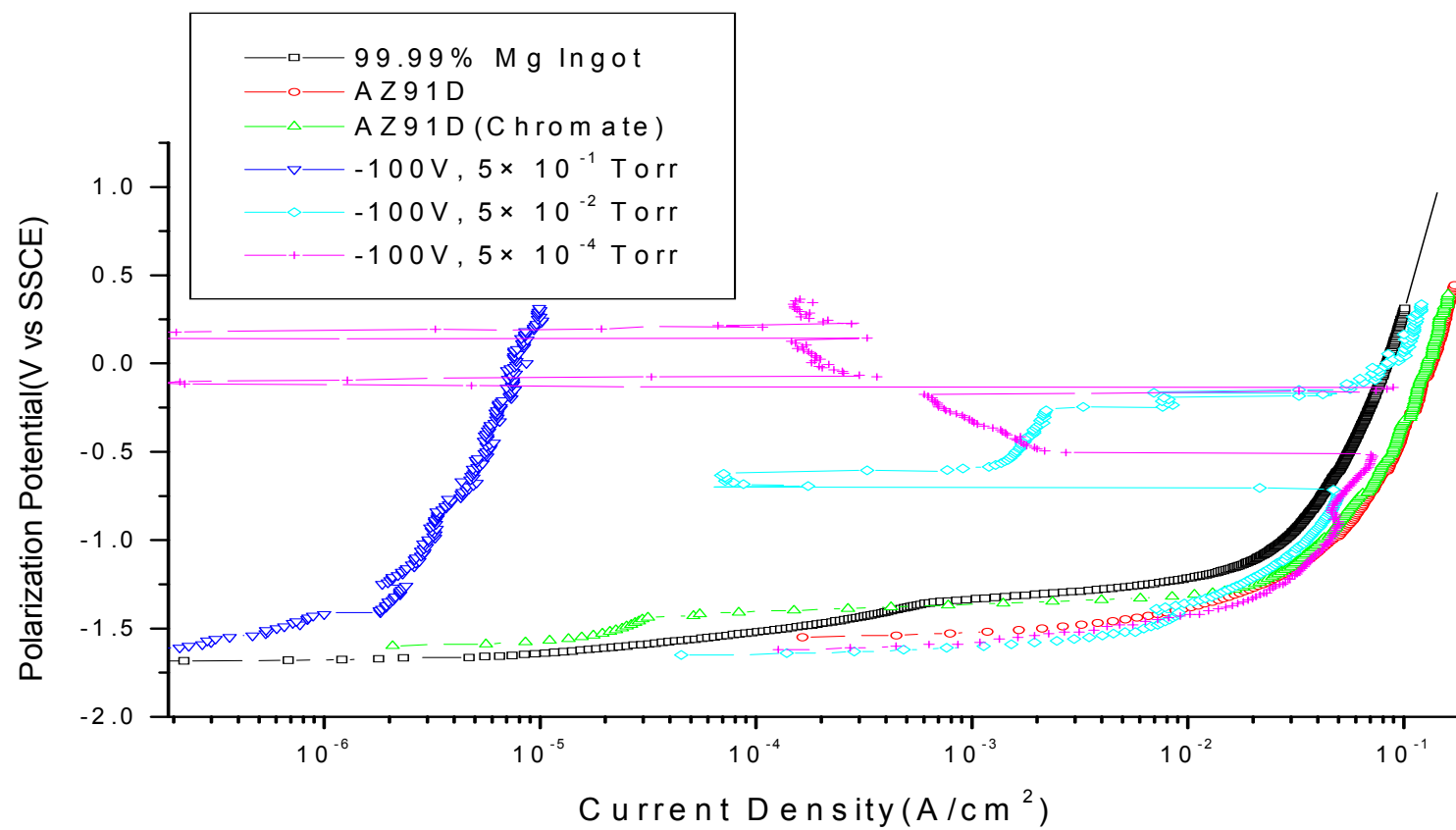
한 바와 같이, Ar 가스압이 증가하면 Mg막의 표면 결정입은 작게 되고 단면은 주상정에서 입상정으로 조직이 변하였다. 여기서 표면의 결정입이 작다고 하는 것은 단위 면적당의 입계길이가 증가하기 때문에 표면에 점유하는 입계 면적의 비율이 크게 되는 것을 의미한다. 일반적으로 입계는 일종의 결함으로 간주되어 양극으로 작용하는 것으로 알려져 있는데, 이러한 입계면적이 상대적으로 큰 Mg 막의 경우에는 그 입계가 알루미늄 금속처럼 환경중에서 활성적인 양극으로 작용하게 되어 치밀한 산화피막을 형성하는 것으로 된다⁴⁸⁾. 더구나 결정입이 작아서 단위면적당 차지하는 입계면적이 큰 경우의 막은 상대적 빠르게 치밀한 부동태 산화 피막을 형성하는 것으로 생각된다. 또한, 이처럼 입계에 부동태 피막이 형성될 때, (101)면에 비해 (002)면처럼 높은 표면에너지를 가진 배향면의 막일수록 근소하나마 입계처럼 활성적으로 작용해서 부동태 피막의 형성이 촉진되고 있다. 이것은 표면 에너지가 낮은 면보다 높은 면이 화학적으로 불안정하기 때문에 활성적으로 작용한다고 생각된다. 즉, 표면의 결정입이 작고 (002)면으로 배향한 Mg박막은 탈기한 3% NaCl 용액에서 치밀한 부동태 피막을 만들기 때문에 내식특성이 양호하게 된다. 또한 이때 공식의 진행이 시작되면, 단면의 물포로지가 주상정보다 결함이 적은 입상정 조직이 공식 용해속도가 작은 것으로 예상된다. 이것은 입상정이 구조적으로 주상정 조직에 비해서 용액에 노출되는 양극의 절대면적이 작게 되기 때문으로 생각된다.

한편, Mg의 내식성에 영향을 줄 수 있는 요소로는 이상에서 언급한 바와 같이 Mg 금속 고유의 성질은 물론 그 표면 및 단면의 Morphology 그리고 결정배향성이라고 생각된다. 또한 그밖에도 Mg 원자간거리 즉 면간격 d 를 고려해 볼 수 있다고 생각된다. 전향에서 서술한 것처럼 성막과정 중에서 흡



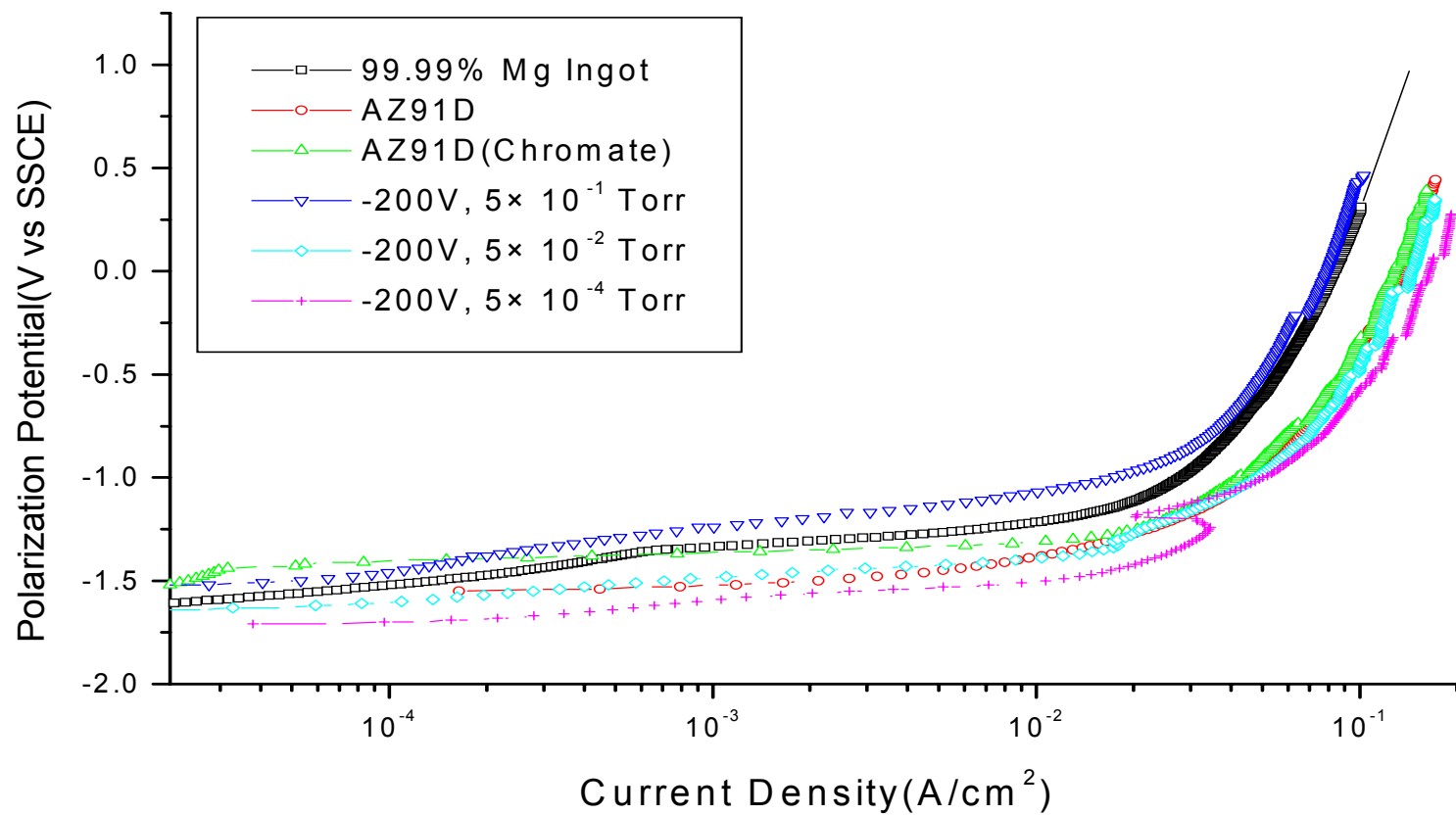
(A) Bias voltage : 0V

Fig. 4.11 Anodic polarization curves of Mg films deposited at various Ar gas pressures, measured in deaerated 3% NaCl solution





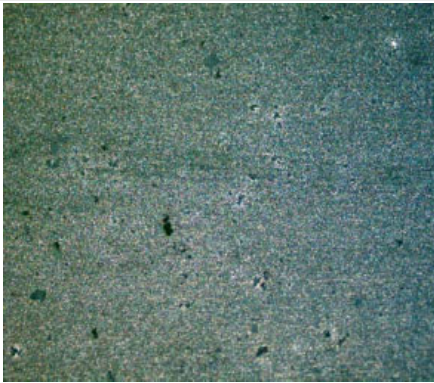
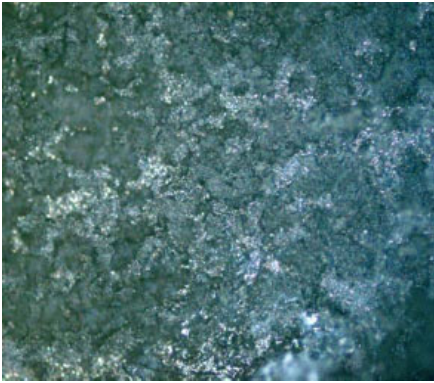
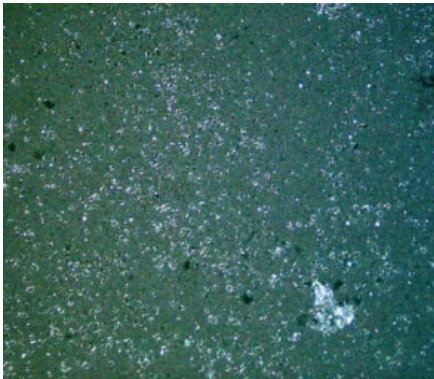
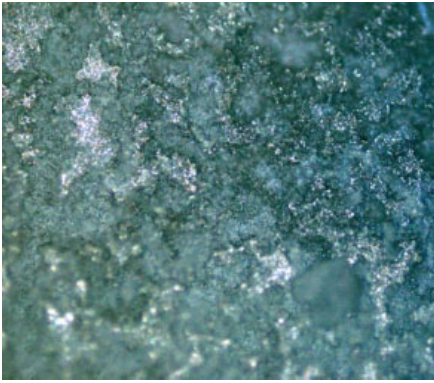
(B) Bias voltage : -100V

Fig. 4.11 To be continued



(C) Bias voltage : -200V


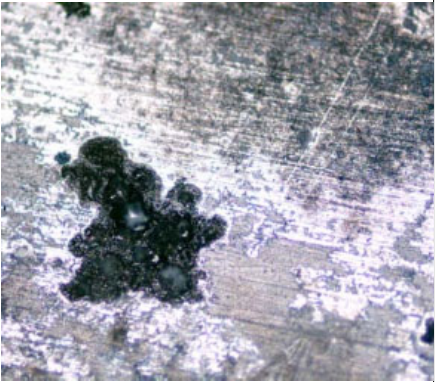
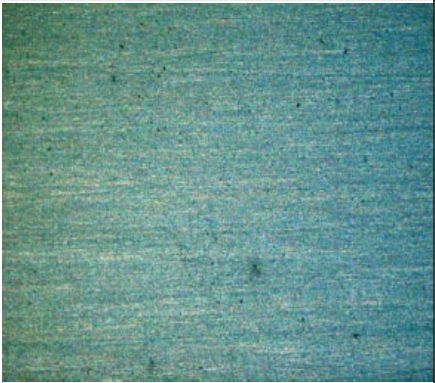
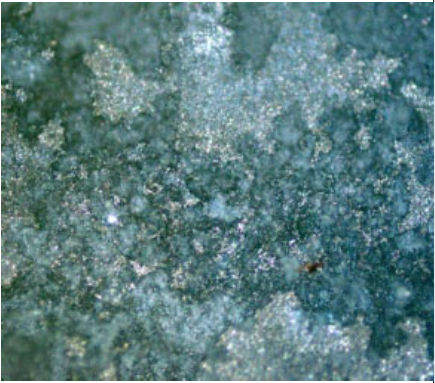

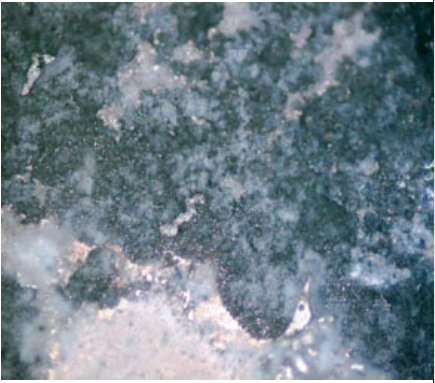
Fig. 4.11 To be continued

Classification Ar gas press.	Before polarization	After polarization
5×10^{-1} Torr		
5×10^{-2} Torr		
5×10^{-4} Torr		

200 μ m

(a) Bias voltage : 0V ($\times 100$)






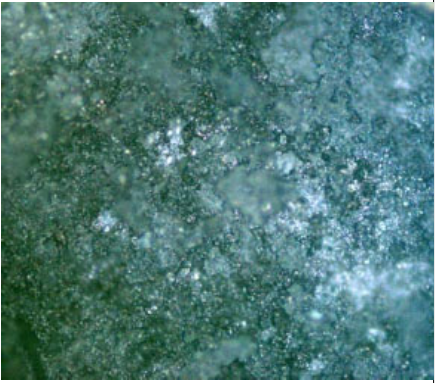
Fig. 4.12 SEM photographs for electro-chemical polarization of Mg thin films deposited at different Ar gas pressures

Classification Ar gas press.	Before polarization	After polarization
5×10^{-1} Torr		
5×10^{-2} Torr		
5×10^{-4} Torr		

200 μ m

(b) Bias voltage : -100V ($\times 100$)

Fig. 4.12 To be continued

Classification Ar gas press.	Before polarization	After polarization
5×10^{-1} Torr		
5×10^{-2} Torr		
5×10^{-4} Torr		

200 μ m

(c) Bias voltage : -200V ($\times 100$)

Fig. 4.12 To be continued

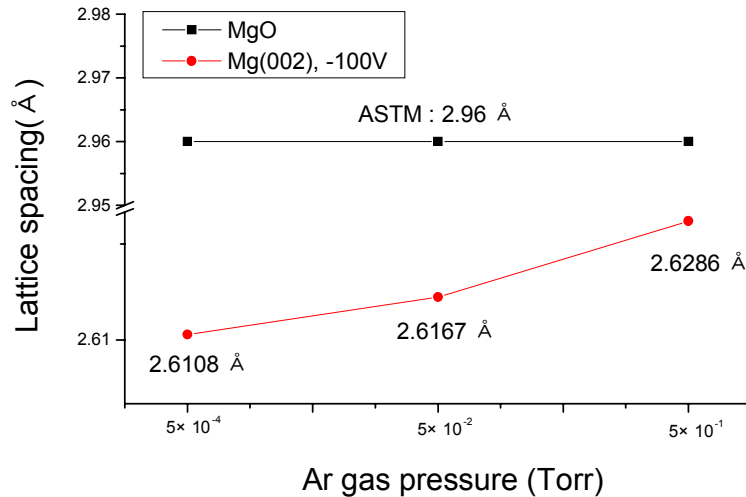


Fig. 4.13 Calculated values for lattice spacing of Mg-(002) plane in Mg thin films deposited at various Ar gas pressures (Bias voltage : -100V)

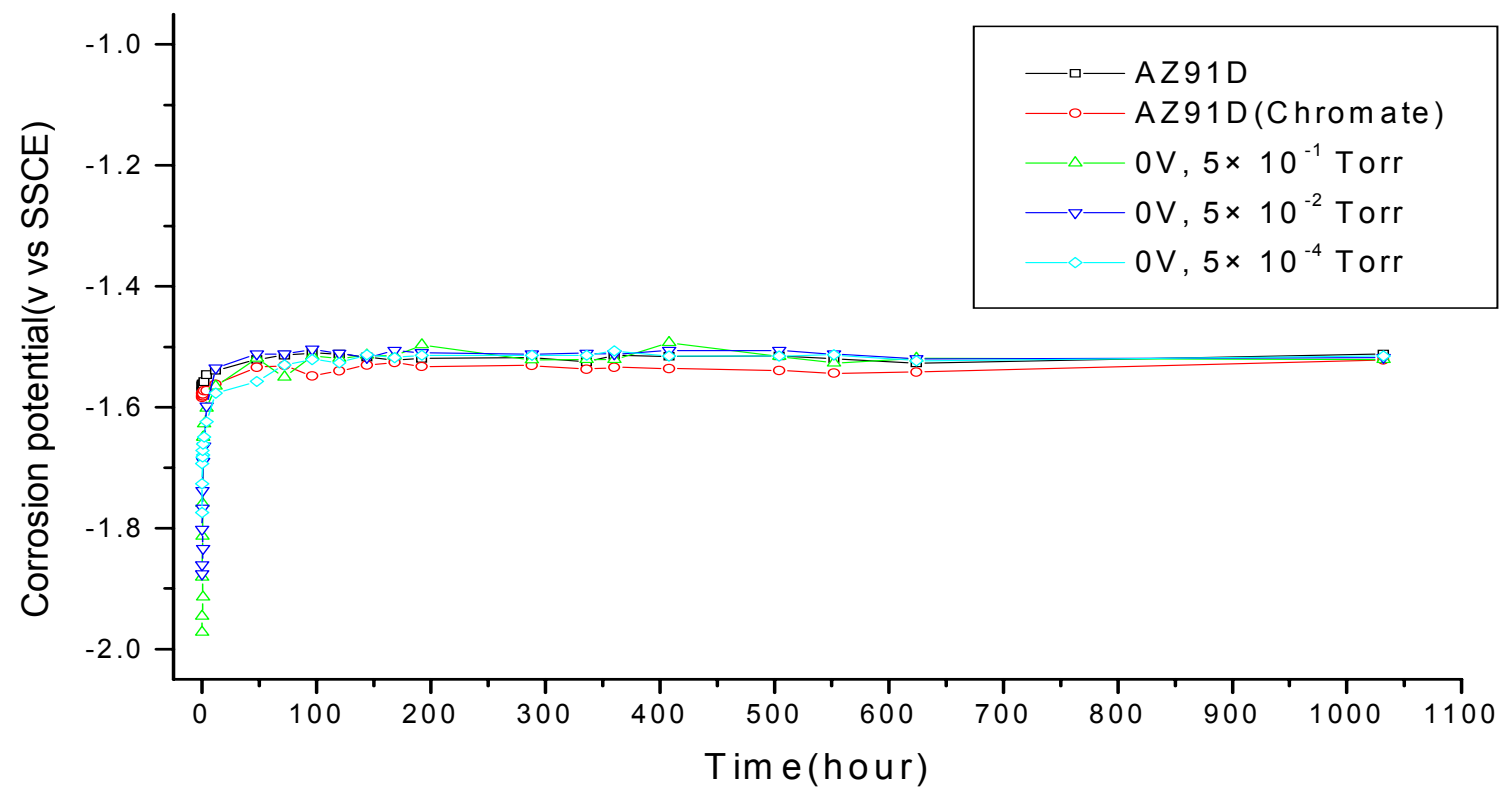
착 인히비터의 일부가 막 중에 고용되어지는 것에 의해 박막에 있어서 Mg의 면간격 d 가 약간 크게 된다. 이 때 막 중의 Mg의 원자간 거리가 산소와 안정하게 반응하기 쉽게 될 정도의 적당한 거리에 있게 된다면, Mg 박막이 산화피막을 생성할 때 가장 치밀하게 만들어지게 되어서 우수한 내식성을 가질 것으로 생각된다. 결국 Mg의 원자간 거리가 넓어지는 것에 의해 그 원자와 원자와의 사이에 산소가 용이하게 반응하기 쉽게 된다. 그러나 그 원자간거리가 너무 크게 되면 노출되어진 공간면적에 비교해서 상대적으로 산소수가 적게 되어서 산화피막을 만들어도 치밀하게는 되지 않을 것으로 생각된다. 그러나 실제로 얻어진 박막 중의 최근접 원자간 거리를 계산하는 것은 곤란하므로 여기에서는 X선 회절의 결과로부터 얻어진 각면의 면간격 d 값과 MgO 중의 Mg의 최근접 원자거리(2.96Å)와의 관계를 조사하였다. 또한, 모든 조건 중에서 가장 좋은 내식성을 나타낸 Bias 전압이 -100V인 경우에 대

해서 고찰하였다. 즉, Fig. 4.13은 bias 전압이 -100V 일때 각각의 Ar 가스압에서 제작한 (002)면의 면간격 d 와 MgO중의 Mg의 최근접원간거리(2.96\AA)와의 관계를 나타낸 것이다. 그래프에서 보이는 바와 같이 가스압이 증가함에 따라 면간격 d 값은 증가하는 경향을 보이고 있고, Ar 가스압이 5×10^{-1} Torr일 때 MgO에서 Mg의 최근접 원자간거리(2.96\AA)에 가장 근접되어 있다는 것을 알 수 있다. 즉, Ar 가스압이 5×10^{-1} Torr일 때가 가장 치밀한 부동태 산화피막을 만드는 것으로 생각된다. 게다가 표면에너지가 높은 (002)면이 배향하게 되면 결정입이 작은 경우와 마찬가지로 활성적으로 작용하므로 인해 더욱더 치밀한 부동태 산화피막의 형성을 촉진하는 것으로 생각된다.

2) 자연침지실험에 의한 내식특성 평가

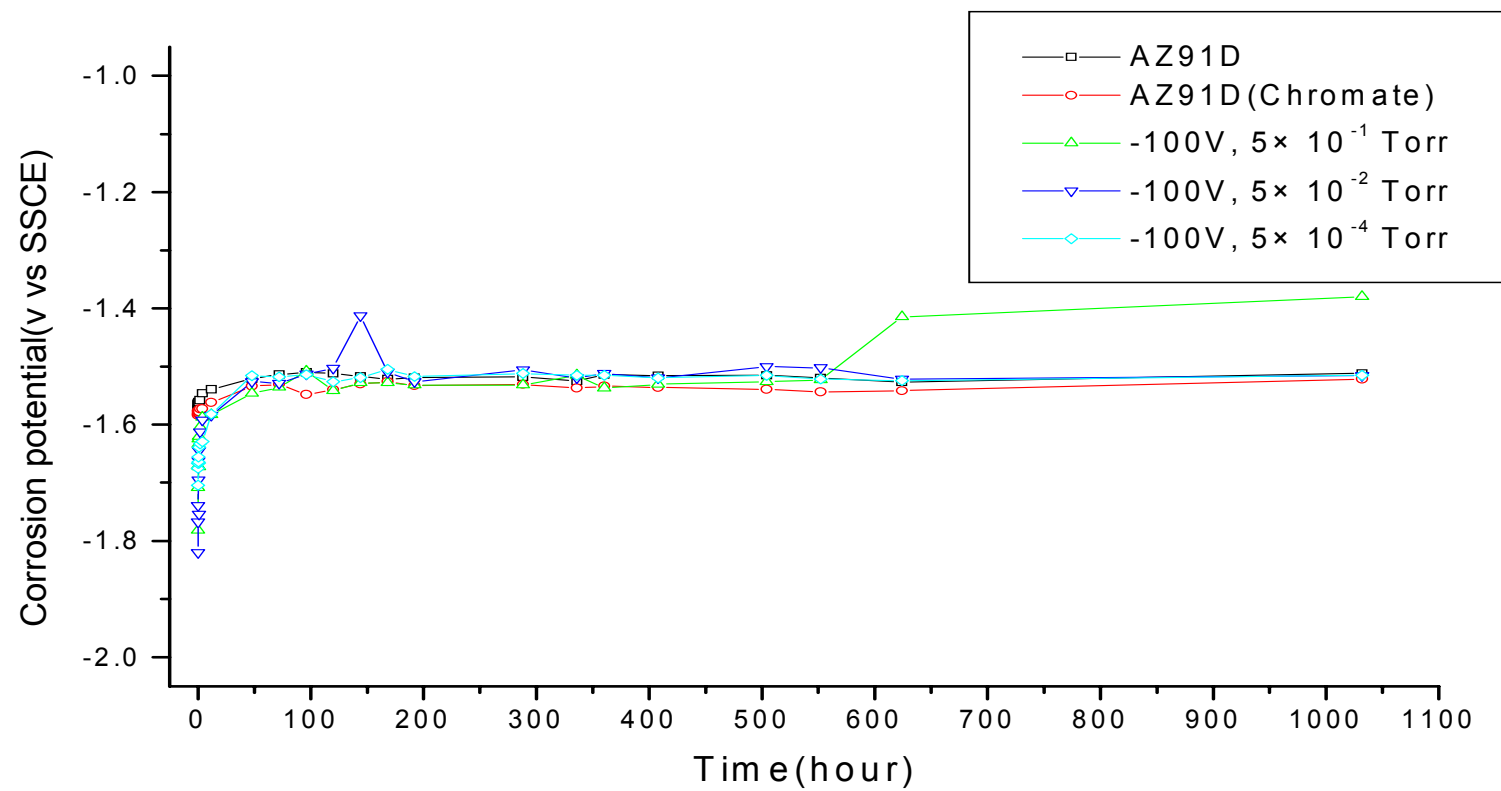
Fig. 4.14(a), (b) 및 (C)는 각각의 증착조건에서 증착한 Mg 박막에 대하여 3% NaCl 수용액 중 실시한 자연침지시험 결과를 나타낸다. 여기서는 재료의 부식거동 연구시 초기의 자연전위변화가 매우 중요하기 때문에, 최초 15분동안의 Mg 박막 시험편의 침지에 따른 침지시간에 따른 자연전위변화 거동을 Fig. 4.15(a), (b) 및 (c)에 나타내었다. 우선, bias 전압이 0V 의 경우를 살펴보면, Fig. 4.14(a)에서 보이는 바와 같이 기판으로 사용한 AZ91D는 최초전위인 -1.574V 에서 점차로 침지시간이 경과함에 따라 귀전위 방향으로 이행하여 약 -1.520V 에서 안정화되었다. 또한, Chromate 처리한 AZ91D의 경우는 최초전위인 -1.584V 에서 침지시간이 경과함에 따라 귀전위 방향으로 이행하여 AZ91D보다 비전위인 -1.540V 에서 안정화하였다. 그리고 Bias 전압이 0V 조건에서 제작한 Mg 박막의 경우는 초기 침지전위가 Ar 가스압이 5×10^{-1} Torr의 경우는 -1.972V , 5×10^{-2} Torr의 경우는 -1.876V , 5×10^{-4} Torr의 경우는 -1.774V 로 기판으로 사용한 AZ91D 및 Chromate 처리한

AZ91D보다 0.3 ~ 0.4V 비한 값을 나타내었다. 그러나, 침지시간이 경과할수록 귀전위 방향으로 이행하여 600시간 경과후에는 AZ91D 및 Chromate 처리한 AZ91D 보다 귀한 경향을 나타내었다. 여기서는 전체적으로 비슷한 부식거동을 보이지만, Ar 가스압이 증가함에 따라 초기 침지전위는 비한 값을 나타내었고, 침지시간이 경과할수록 귀전위 방향으로 이행하여 결과적으로 다소 귀한 값을 가지는 경향을 나타내었다. 이것은 Fig. 4.1 및 Fig. 4.2의 Morphology에서 살펴본 바와 같이 Ar 가스압이 증가함에 따라 표면 결정입이 작아졌기 때문이다. 즉, Ar 가스압의 증가에 따라 표면의 결정입이 작아지면, 일종의 결함으로 간주되어 양극으로 작용하는 입계면적이 상대적으로 증가하게 되고, 여기에서 발생한 전자에 의해 Fig. 4.15(a)에 나타난 바와 같이 초기전위가 비한 값을 가지게 되었다⁴⁸⁾. 그리고 침지시간이 경과함에 따라 입계 중심으로 부식이 진행되어 상대적으로 치밀한 부동태 산화피막을 형성하였기 때문에 Ar 가스압이 높은 조건의 Mg 박막의 자연침지전위가 귀한 경향을 나타내었다. Fig. 4.14(b)에서는 bias 전압이 -100V의 조건에서 제작한 Mg 박막에 대하여 3% NaCl 수용액 중에서 측정한 자연침지시험 결과를 나타내고 있다. 즉, bias 전압이 -100V의 경우는 0V의 경우와 마찬가지로 초기 침지전위가 AZ91D 및 Chromate 처리한 AZ91D 보다 비한 값을 나타내다가 침지시간이 경과함에 따라 귀한 경향을 나타내었다. 여기서 Ar 가스압이 5×10^{-1} Torr의 경우에서도 bias 전압이 0V의 경우와 유사하게 초기 침지전위가 가장 비한 값을 나타내지만, 침지시간이 증가함에 따라 귀전위 방향으로 이행하여 결과적으로 AZ91D, Chromate 처리한 AZ91D는 물론 동일 Bias 전압조건 중 가장 귀한 전위를 나타내었다. 또한, Fig. 4.14(c)는 Bias 전압이 -200V의 조건에서 제작한 Mg 박막의 자연침지시험 결과를 나타낸다. 여기서는 Bias 전압이 0V, -100V의 조건과 유사한 경향을 나타내고



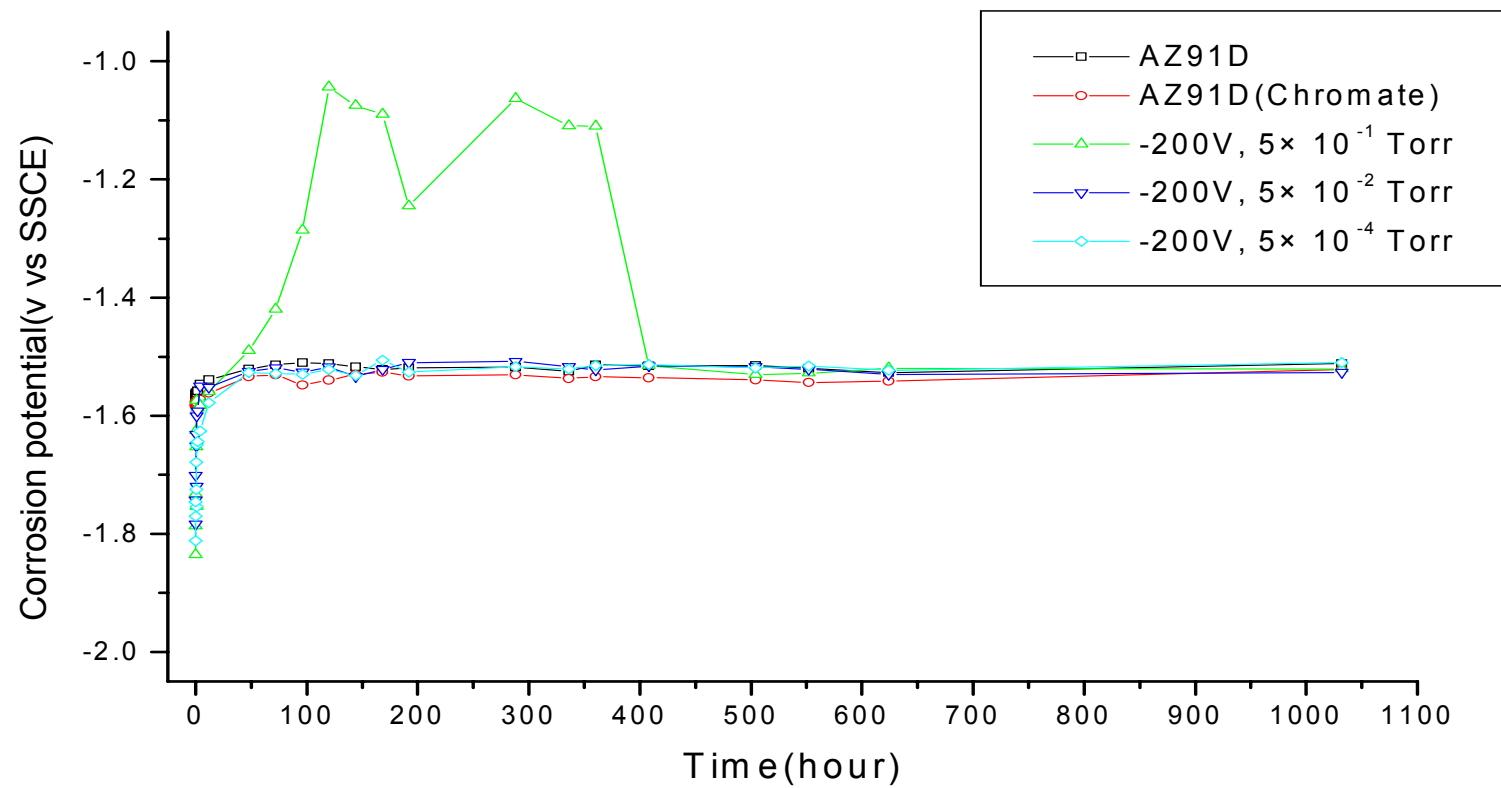
(A) Bias voltage : 0V

Fig. 4.14 Corrosion potential of Mg films deposited at various Ar gas pressures, measured in 3% NaCl solution



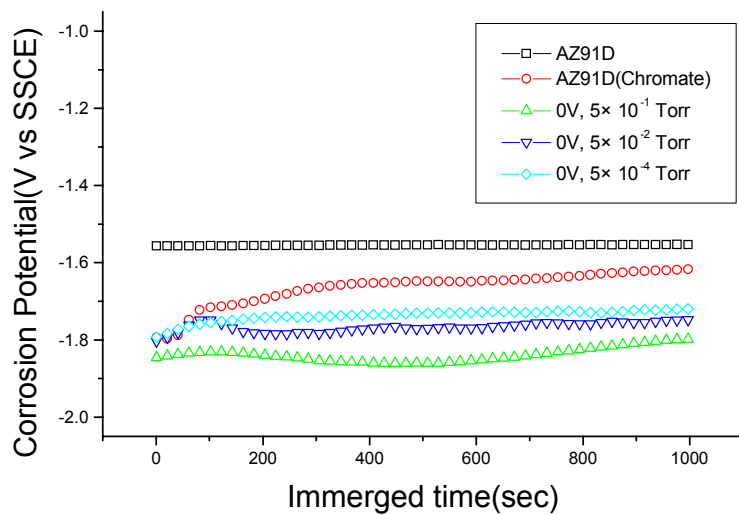
(B) Bias voltage : -100V

Fig. 4.14 To be continued

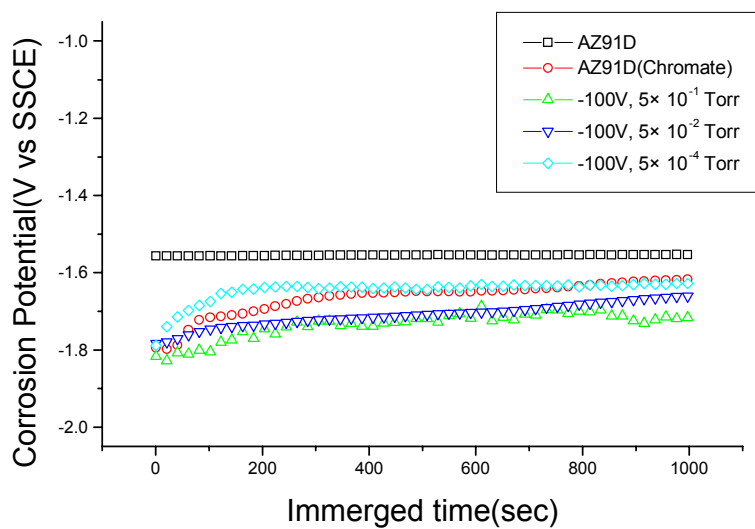


(C) Bias voltage : -200V

Fig. 4.14 To be continued

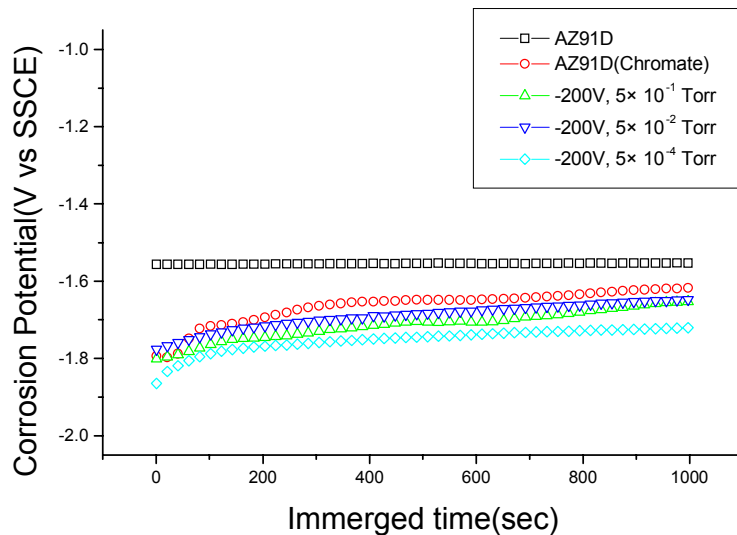


(a) Bias voltage : 0V



(b) Bias voltage : -100V

Fig. 4.15 Corrosion potential of Mg films deposited at various Ar gas pressures, measured in 3% NaCl solution



(c) : Bias voltage : -200V

Fig. 4.15 To be continued

는 있으나, Ar 가스압이 5×10^{-1} Torr인 조건의 경우에는 초기 침지전위에서 시간이 경과함에 따라 다른 조건의 시편과 같이 귀방향으로 이행하다가 침지 50시간경과 후에 급격히 귀방향으로 이행하여 최고 -1.044V까지 전위가 상승-하강을 반복하는 부식거동을 나타내었다. 이러한 부식거동 결과는 전술한 바와 같이 Ar 가스압의 증가에 따른 흡착 및 흡장으로 인해 결정입이 작아지고, 이러한 작은 결정입에 의해 단위면적당 입계면적이 증가한 것과 상관관계가 있는 것으로 사료된다. 즉, 일반적으로 입계는 결함으로 간주되어 양극으로 작용하는 것으로 알려져 있고, 이러한 입계의 면적이 상대적으로 증가함에 따라 입계가 부식이 진행되어 치밀한 부동태 피막의 생성되고 침지시간의 경과와 더불어 Cl^- 에 의한 Mg 부동태피막의 파괴 열화가 일어났기 때문이다.

4.2.2 Mg 박막의 경도특성

Table 4.3과 Fig. 4.16에서는 본 실험조건에서 제작한 Mg 박막의 경도측정 결과를 나타내고 있다. 즉, Table 4.3은 이들 Mg 박막을 미소경도기에 의해 측정된 경도값을 나타내며, Fig. 4.16은 그때 측정된 경도값의 평균을 나타내고 있다. Table 4.3 및 Fig. 4.16에서 나타내는 바와 같이, 본 실험에서 제작한 Mg 박막의 경우에는 전체적으로 AZ91D 및 Chromate 처리한 AZ91D 보다는 낮은 경도값을 나타내었다. 또한, 여기서는 Ar 가스압이 높은 조건에서 제작한 막일수록 경도값이 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 Table 4.2에서도 언급한 바와 같이 Ar 가스압이 높은 조건일수록 Mg 박막의 Morphology 입자가 미세화 되어 치밀해지는 것과 더불어 성막과정 중 Ar 가스입자가 Mg 원자 사이에 흡장되는 양이 상대적으로 증가함으로 인하여 강제고용 및 결정입의 미세화에 의한 표면강화 효과가 증대되므로 경도값이 증가했다고 생각된다. 즉, 강제고용이 증대되거나 결정입이 미세화 될수록 전위(Dislocation)를 구속시키는 효과가 크게 되므로 경도값이 높게 나타나는 것으로 생각 할 수 있다.

또한, 이러한 경도값의 변화를 이상에서 언급한 Morphology적인 관점 이외에 결정배향성의 관점에서 고찰하여보면 다음과 같다. 일반적으로 HCP 구조를 가지는 금속에서는 (002)면으로 배향된 막의 경우가 탄성, 압전성 등이 우수하여 경도값이 증가하는 것으로 보고되고 있다⁴⁹⁾. 즉, 이 (002)면은 c축과 수직인 기저면 상에 있고, 또한 다른 결정면들에 비해 상대적으로 면간격 d가 작아서 Slip 변형이 일어나기 어려운 결정구조학적인 특성을 갖기 때문이라고 생각된다. 본 실험의 경우에는 Fig. 4.4 및 Fig. 4.5에서 보인 바와 같이 Ar 가스압이 높은 조건에서 제작한 막일수록 (002)면의 상대강도값이 증가하며 배향하는 것으로 나타나고 있었으므로 Fig. 4.16에서 나타난 결과

Table 4.3 Hardness of Mg thin films

Hardness (Hv) Condition		A	B	C	D	Average
AZ91D		171.0	125.6	162.5	151.4	152.6
AZ91D(Chromate)		184.9	238.1	176.0	209.6	202.2
0V	5×10^{-4} Torr	63.9	57.3	62.8	72.2	64.1
	5×10^{-2} Torr	55.5	71.3	71.1	84.9	70.7
	5×10^{-1} Torr	63.2	73.4	66.0	68.6	67.8
-100V	5×10^{-4} Torr	75.4	66.4	56.6	66.0	66.1
	5×10^{-2} Torr	62.4	71.4	97.2	79.3	77.6
	5×10^{-1} Torr	89.4	95.0	92.3	100.2	94.2
-200V	5×10^{-4} Torr	34.4	35.7	44.7	33.4	37.1
	5×10^{-2} Torr	46.9	81.6	62.5	67.2	64.6
	5×10^{-1} Torr	108.7	100.9	103.2	94.7	101.9

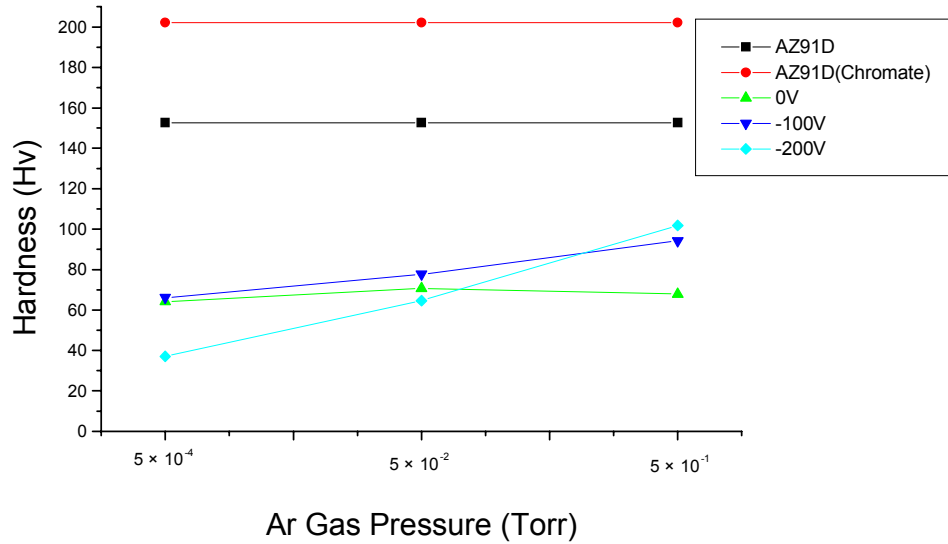


Fig. 4.16 Hardness of Mg thin films deposited at various conditions

와 같이 표면경도가 증가하는 경향과 일치하는 관계를 갖는 것으로 생각되어진다. 따라서 Mg 박막의 경도특성은 강제고용이나 결정입 미세화 등에 의한 Morphology적인 표면강화효과는 물론 (002)면과 같은 결정배향성의 상관관계를 통하여 해석평가가 가능한 것으로 생각된다.

제 5장 결론

“열전자 활성화형 Ion plating법에 의해 제작한 나노 입상조직을 가지는 마그네슘 박막의 형성 메카니즘 및 내식특성”에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 본 실험에서 제작한 마그네슘 박막의 표면은 가스압이 증가할수록 Grain size는 작게 되었고, 그 단면은 주상정에서 입상정 조직으로 변화했다. 이러한 변화는 Ar 가스의 흡착 및 흡장으로 인하여 핵형성이 증가했기 때문이며, 이것은 Ar 가스압의 증가에 따른 원자간 면간격 d 값의 증가로 확인 가능했다.
- (2) 증착조건 중 가스압의 증가에 따라서 마그네슘 박막의 X선 회절 피크 강도는 낮아져 Broadening화되는 경향을 나타내었으며, 이것은 각 결정 핵의 표면에 Ar 가스가 흡착해서 핵성장보다 핵형성이 반복되어 입자가 미세하게 되었기 때문으로 생각된다.
- (3) 본 실험에서 제작한 Mg 박막의 전기화학적 내식특성은 Ar 가스압이 높은 조건에서 제작한 막일수록 내식특성이 우수하였다. 특히, 각각의 bias 전압조건 중 내식성이 좋은 5×10^{-1} Torr에서 제작한 Mg 박막의 경우에는 기판 및 증발금속으로 사용한 AZ91D 및 99.99% Mg-ingot는 물론 Chromate 처리한 AZ91D보다도 양호한 내식특성을 나타내었다. 그리고, 이러한 경향은 표면 및 단면의 Morphology와 결정배향성과의 상관관계를 통하여 설명 가능하였다.

(4) Mg 박막의 경도값은 가스압이 증가할수록 높게 나타났다. 이러한 경향은 결정입자의 미세화에 의한 전위구속의 영향 즉, 결정립계에 의한 강화와 성분 외 가스입자의 강제고용에 따른 경화에 의해서 경도가 상승하는 것으로 생각된다.

(5) 이상의 결과를 통하여 무공해 플라즈마 막프로세스 중의 하나인 열전자 활성화형 Ion plating법을 이용하여 우수한 내식성을 갖는 Mg 박막의 제작이 가능하였다. 이에 따라 향후에는 계속적인 연구를 통하여 표면 경화나 색채 등의 기능을 부가하는 다층 마무리 표면처리의 고려 및 검토가 필요할 것으로 생각한다.

참고문헌

1. Toshihiro Chikada, "Light Alloy Parts for Automobiles", 軽金属, vol. 40 (1990), no. 12, pp. 944-950.
2. "Alternatate Reduce Weight in Automotives", Advanced Materials and Process, vol. 6 (1993).
3. Scot A. Arnold, "Techno-Economic Issues in the Selective of Auto Materials", J. of Materials, June 1993, p. 12
4. Chan Soon Park and Kwang Seon Sin, "Mg Alloys for Weight Reduction of Automobiles", Korean Inst. of Met. & Mat. vol. 9 (1996), no. 2, pp 160-171
5. Y. Kojima, "マグネシウムの材料特性", 表面技術, vol. 44, no. 11, 表面技術協会, p. 866 1993
6. GL Song, "Magnesium Corrosion Mechanism", APCCC2001, 韓国腐蝕学会, vol. 2, Oct. 2001, p. 499
7. Matsufumi Takaya, "マグネシウムの表面処理", 表面技術, vol. 44, no. 11, 表面技術協会, p. 10, 1993
8. Michael M. Avedesian, et al., "Magnesium and Magnesium Alloys", The Materials Information Society, 1999, pp. 7-11
9. 하중배, "6가 크롬의 규제동향 및 대응방안", 한국표면공학회 표면기술 Workshop, May 2002
10. 椿野 晴繁, 山本 厚之, "純マグネシウム皮膜による表面処理材", 金属, vol. 71 (2001), no. 6, p. 524

11. 李明勲, “Properties of New Corrosive Resistive Magnesium Coating Films”, Korean Society of Marine Engineers, vol. 20, no. 5, p. 104, 1996
12. 小入塚青, et al., “表面物性工学ハンドブック”, 丸善株式会社, 1987, pp. 1-4
13. 이대길 편저, “금속표면학”, 동명사, 1992, pp. 1-6
14. 莪 義人, “표면의 과학”, Trans. 백낙승, 검지사, 1996
15. R. N. Wenzel, Ind. Eng. Chem., 28, 988, 1936
16. 莪 義人, “高分子”, 28, 258, 1976
17. F. Bashforth, J. C. Adams, “An Attempt to Test the Theories of Capillary Action”, University press, Cambridge, England, 1883
18. 양훈영, “신금속재료학”, 문운당, 1996, pp. 163-177
19. 전대희, “실용방식공학”, 태화출판사, 1990
20. 日本腐食防蝕協会, “腐食防食工学概論”, pp. 1-37
21. Denny A Jones, “Principles and Prevention of Corrosion”, prentice Hall, 1996, pp. 1-115
22. 李明勲, “부식 및 방식의 개요”, 대우종합기계 전문기술교육, 2000
23. 平尾 孝, 吉全哲久, 早川 茂 共著: “薄膜技術の新潮流” pp13~23, 1998
24. 堀 越源- 著: “真空技術 第 2 版”, 東京大学出版会, pp. 9~13, 1992
25. 林泉 著: “プラズマ工学”, 朝倉書店, pp. 19, 1990
26. 김동익, 고인용 공역, “플라즈마 금속학”, 반도출판사, pp. 23~62, 1992
27. Harcourt Brace Jovanovich: “The Materials Science of Thin Films”, Milton Ohring ACADEMIC Press. Inc, pp. 109~131.
28. 和佐清孝・早川 茂 著: “薄膜化 技術 第 2 版”, pp. 77~108
29. 岡本 幸雄: “プラズマプロセッシングの 基礎,” pp. 71~88, 1993

30. Stephen M. Rossengel, Terome J.cUOMO, William D, Westwood:
“Handbook of Plasma Processing Technology” , Noyes Publications,
pp.14~66.
31. Rointan F. Bunshah, “Handbook of Deposition Technologies for Flms
and Coatings”, Noys Publications, pp. 29-81, 1994
32. 李明勲, “Advanced surface coating techniques using plasma”, 韓国
船用機関学会誌, 2000, pp. 393-404
33. “身近な機能膜のはなし” , ドライブプロセステクノロジー, 日刊工業新聞 社,
1994
34. Brian Chapman, “Glow Discharge Process”, A Wiley-Interscience
Publication, 1980, pp. 139-184
35. John E. Mahan, “Physical Vapor Deposition of Thin Films”, A
Wiley-Interscience Publication, 2000, pp. 153-264
36. A. M. Texen, Phys. Rev., 1961, pp. 442~443
37. R. F. Bunchah: “In Deposition Technologies for Films and
Coatings” , edited by R.F Bunshah (Noyes, New JERSEY, 1982)
38. 小塚 巧, ‘イオンプレイグ法による高純度Mg薄膜コーティングに関する研究’, 名古
屋大学, 1993
39. V. Stuart, “入門 - 真空・薄膜・スパッタリング”, 技報堂出版(株) pp. 1-
30 (1883)
40. K. D. Leaver and B. N. Chapman, “Thin Films” , The Wykehan
Publications, pp. 6-9, 1971
41. 真下正夫, et al., “[図解]薄膜技術” , 日本表面科学会, pp. 10-12
42. 王東冬, 村田英昭, 沖 猛雄, “表面技術”, p. 382 (1990)

- 43. J. D. Reimer, J. Vac. Sci. Technol., A2, p. 242 (1984)
- 44. M. J. Verkerk and W. A. M. C. Brankaert, "Thin Solid Films", p. 77 (1986)
- 45. Maissel and Reinhard, "Condensation, Necleation, and Growth of Thin Films", Handbook of Thin Film Technol.
- 46. 李明勲, "PVD法により作製 金属薄膜 形成機構 評価", pp. 89-93 (1994)
- 47. G. H. Gilmet and K. A. Jackson: In Current Topics in Materials Science edited by E. Ealdis, North Holland, Amsterdam, Vol. 2, Chapter2, 1977
- 48. 李明勲: 長谷川茶孝, 沖猛雄: 日本金属学会誌 第57巻, 第 6 号, pp. 686-691, 1993
- 49. 大竹輝徳, et al. "反応性イオンプレーティングによる背向性窒化アルミニウム薄膜の形成", 表面技術, 第42巻, 第5号, pp. 73-78, 1991